ARTHUR HAAS

MATERIEWELLEN UND QUANTENMECHANIK

ZWEITE AUFLAGE

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Jerrold Zacharias
May 1929

ARTHUR HAAS

MATERIEWELLEN UND QUANTENMECHANIK

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/materiewellenund0000arth

MATERIEWELLEN
UND
QUANTENMECHANIK

EINE EINFÜHRUNG
AUF GRUND DER THEORIEN VON
DE BROGLIE, SCHRÖDINGER, HEISENBERG
UND DIRAC

ZWEITE, VERBESSERTE UND WESENTLICH
VERMEHRTE AUFLAGE

VON

ARTHUR HAAS
DR. PHIL., PROFESSOR FÜR PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT
IN WIEN

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1929

Copyright 1929
by Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
Printed in Germany

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Obwohl nur etwas über zwei Jahre seit der Begründung der HEISENBERGschen Quantenmechanik und der SCHRÖDINGERschen Wellenmechanik verstrichen sind, erscheint es heute bereits denkbar, über diesen jüngsten physikalischen Wissenszweig ein Lehrbuch in einem Umfang von etwa tausend Seiten herauszugeben. Der Verfasser dieser Schrift glaubte indessen, daß mehr als nach einem so umfangreichen und vollständigen Werke in weiten, nicht nur Berufsphysiker, sondern auch Laien umfassenden Kreisen ein Verlangen nach einer kürzeren Darstellung bestehen dürfte; nach einer Darstellung, die keine hohen mathematischen Kenntnisse voraussetzt, die nur das Wesentliche der Gedankengänge DE BROGLIES, SCHRÖDINGERS und HEISENBERGS wiedergibt, die den inneren Zusammenhang dieser Ideen berücksichtigt und an der Hand der wichtigsten Anwendungen ihre Tragweite zu veranschaulichen sucht. Eine solche Darstellung wird in dem vorliegenden Büchlein versucht, das Vorlesungen enthält, die der Verfasser während des Wintersemesters 1927/28 an der Wiener Universität gehalten hat.

Es ist selbstverständlich, daß eine derart absichtlich kurze und unvollständige Schrift nicht nur wegen vieler Probleme den stärker interessierten Leser auf die Originalabhandlungen verweisen muß, sondern daß eine ele-

mentar gehaltene Darstellung unvermeidlicherweise auch auf manche feinere Einzelheiten verzichten muß, die vielleicht mehr vom mathematischen als vom physikalischen Standpunkte aus wichtig erscheinen dürften.

Wien, Ende Februar 1928. Arthur Haas.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Obwohl der Abstand zwischen der ersten und zweiten Auflage dieses Büchleins nur ungefähr ein halbes Jahr beträgt, machten die raschen Fortschritte der Wellen- und Quantenmechanik doch eine Vermehrung des Inhaltes der Schrift um vier neue Kapitel notwendig, in denen die Einwirkung des Lichtes auf die Atome, die quantenmechanische Resonanz, die relativistische Verallgemeinerung der wellenmechanischen Grundgleichung und die Diracsche Theorie des Elektrons behandelt werden. Auch das Kapitel über das Paulische Prinzip ist völlig umgearbeitet worden; hingegen wurde das fünfzehnte Kapitel der ersten Auflage zwecks Raumersparnis gestrichen.

Aufrichtigen Dank schulde ich den Dr. Herren Guido Beck und Dr. Eugen Guth, die mich bei der Abfassung der neuen Kapitel durch viele wertvolle Ratschläge unterstützten. Herr Dr. Guth war auch so freundlich, die Korrektur der neuen Teile durchzusehen. Wichtige Verbesserungsvorschläge verdanke ich auf Grund der ersten Auflage auch Herrn Prof. Dr. O. Chwolson in Leningrad und Herrn Prof. Dr. Harry Schmidt in Cöthen.

Wien, im Oktober 1928. Arthur Haas.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Das Problem der Atommechanik	1
II. Das Fermatsche Prinzip, die Lorentz-Transformation und der Begriff der Gruppengeschwindigkeit	12
III. Die Wellenmechanik von de Broglie	23
IV. Der Zusammenhang zwischen Wellenmechanik und Relativitätstheorie	35
V. Die Beugung der Materiewellen	40
VI. Die Theorie von Schrödinger	46
VII. Beispiele zur Eigenwertmechanik	54
VIII. Die Quantenmechanik von Heisenberg	64
IX. Die Matrizenmechanik	80
X. Der Zusammenhang zwischen der Quantenmechanik und der Theorie von Schrödinger	90
XI. Die kausale und die statistische Auffassung der Atomphysik	96
XII. Das Paulische Prinzip	102
XIII. Die Bosesche Quantenstatistik	109
XIV. Die Fermische Statistik	120
XV. Die Einwirkung von Licht- und Materiewellen auf Atome	127
XVI. Die quantenmechanische Resonanz	140
XVII. Die relativistische Verallgemeinerung der wellenmechanischen Grundgleichung	152
XVIII. Die Diracsche Theorie des Elektrons	155
XIX. Quantenmechanik und Naturphilosophie	161
Zusammenfassung des Inhalts	164
Übersicht über die häufigsten Bezeichnungen	172
Universelle Konstanten	173
Literatur	173
Namenverzeichnis	175
Sachverzeichnis	177

Wichtige Bemerkung: Der Leser, dem der zweite Teil des VIII. Kapitels, sowie die Kapitel IX, X, XVII und XVIII zu schwer sein sollten, möge diese Abschnitte überschlagen.

Erstes Kapitel.

Das Problem der Atommechanik.

Aus einer früheren Blütezeit der Physik, aus der zweiten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts, stammt ein Ausspruch des großen Forschers Huygens, in dem nicht nur die Denkrichtung jener Zeit, sondern auch die der nächsten zweihundert Jahre zu scharfem Ausdruck gelangten. „In der wahren Wissenschaft" — so äußerte sich Huygens — „könne man die Ursachen aller Wirkungen nur durch die Denkweise der Mechanik begreifen, wolle man nicht für immer auf jede Hoffnung verzichten, überhaupt je etwas in der Physik zu verstehen"[1]). Die mechanisierende Tendenz ist in der Physik in der Tat bis in die zweite Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts vorherrschend geblieben. Sie schwächte sich erst ab, als nach dem völligen Versagen aller mechanischen Äther-Theorien Maxwell eine neue Theorie des Lichtes auf elektromagnetischer Grundlage schuf. Die ersten Jahrzehnte des zwanzigsten Jahrhunderts brachten dann in reichster Fülle Entdeckungen intraatomarer Phänomene, und deren fortschreitende Erforschung lenkte immer stärker das Interesse der Phy-

[1]) Huygens, Traité de la lumière (Leyden 1690), chap. 1: „Dans la vraye philosophie on conçoit la cause de tous les effets naturels par des raisons de mechanique. Ce qu'il faut faire à mon avis ou bien renoncer à toute esperance de jamais rien comprendre dans la physique."

siker auf den Zusammenhang, der wohl zwischen den mechanischen Erscheinungen und den elektrischen, magnetischen und optischen Phänomenen vermutet werden konnte. In Umkehrung des Huygensschen Ausspruches könnten die Physiker von heute vielleicht sagen, daß man auf jede Hoffnung verzichten müsse, überhaupt etwas in der Physik wirklich zu verstehen, solange es nicht gelungen sei, die mechanischen Erscheinungen durch die Denkweise der anderen Zweige der Physik zu begreifen. In dem Streben nach einem solchen Ziele stellen nun höchst verheißungsvolle Fortschritte die seit 1924 entstandenen Theorien von de Broglie, Schrödinger, Heisenberg und Dirac dar, in deren Ideen diese Schrift in elementarer Weise einführen möge.

Die Mechanik ist der älteste Zweig der exakten Physik. Ihr galten die Forschungen des eigentlichen Begründers der theoretischen Physik, Galileis. Die Aufstellung ihrer Grundgesetze ist das Werk des Mannes, der zuerst die ganze Physik auf mathematischer Grundlage in ein einheitliches System bringen wollte, nämlich Newtons. Noch zweihundert Jahre später schien es, als ob die Begründung der Dynamik durch Newton eine endgültige gewesen wäre; so daß auf Newtons Werk zwar noch eine weitgehende Vervollkommnung und Verfeinerung der formellen Methoden folgen konnte, nicht aber darüber hinaus eine wesentlich neue Erkenntnis hinsichtlich der eigentlichen Bewegungsgesetze möglich wäre.

Die Voreiligkeit einer solchen Auffassung erwies sich im Beginne des zwanzigsten Jahrhunderts. Auf relativitätstheoretischer Grundlage entstand zwischen 1905 und 1909 eine neue Mechanik. Sie brachte nicht nur Verallgemeinerungen klassischer Bewegungsgesetze, die in

ihrer ursprünglichen Form seitdem nur mehr als angenähert richtig angesehen werden dürfen, sondern auch eine völlig neue Erkenntnis von allergrößter Tragweite. Einerseits ergab sich nämlich eine merkwürdige Verknüpfung zwischen Mechanik und Optik insofern, als sich die Geschwindigkeit der Lichtwellen als obere Grenze für alle mechanischen Geschwindigkeiten erwies. Andererseits offenbarte sich ein enger Zusammenhang zwischen dem mechanischen Grundbegriff der Masse und dem vielleicht wichtigsten Begriffe der Gesamtphysik, dem Begriff der Energie. Auf der Grundlage der neuen relativistischen Mechanik erwiesen sich die beiden fundamentalen Begriffe insofern als identisch, als die Masse eines Körpers oder Materieteilchens von seinem Energieinhalt nur durch einen universellen Proportionalitätsfaktor verschieden erscheint, der wiederum mit dem Quadrate der Lichtgeschwindigkeit übereinstimmt.

Doch nicht nur die Relativitätstheorie erschütterte die Grundlagen der „klassischen" Mechanik. Diese geriet auch in Widerspruch zu wesentlichen Ergebnissen der Quantentheorie, die ungefähr gleichzeitig mit der Relativitätstheorie entstand und gleich dieser nicht bloß ein einzelnes Erscheinungsgebiet, sondern die Grundlagen der gesamten Physik zum Gegenstande hat. Ihren Ausgang nahm die Quantentheorie eigentlich von der Entdeckung eines weitgehenden Parallelismus zwischen den Objekten der mechanischen, der elektrischen und der optischen Erscheinungen. Schon in den letzten Jahren des neunzehnten Jahrhunderts wurde es klar, daß die Objekte aller Bewegungsvorgänge letzten Endes zwei Arten materieller Urteilchen seien, deren Massen zwei universelle Konstanten darstellen, und daß sich alle

Atome aus diesen beiden Arten von Urteilchen aufbauen, die man heute als Protonen (mit der größeren Masse) und Elektronen (mit der kleineren Masse) unterscheidet. Gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts erwachte auch die Erkenntnis einer atomistischen Struktur der Elektrizität. Die Physiker erkannten, daß alle elektrischen Ladungen ganzzahlige Vielfache einer Elementarladung darstellen müssen und daß alle materiellen Urteilchen eine solche Elementarladung aufweisen, und zwar die schwereren Protonen eine positive, die leichteren Elektronen hingegen eine negative[1]).

Zu den Entdeckungen der materiellen Urteilchen und der elektrischen Elementarladung gesellte sich nun im Beginne des zwanzigsten Jahrhunderts die nicht minder wichtige Entdeckung, daß auch das Licht (im weitesten Sinne dieses Wortes) eine atomistische Struktur aufweist, daß also in gewissem Sinne auch von Lichtatomen gesprochen werden kann. Unter dem Lichte ist dabei nicht bloß das sichtbare Licht zu verstehen, sondern auch die ultraroten Wärmestrahlen, die elektrischen Entladungswellen, die Wellen der Radiotelephonie, die ultravioletten Strahlen, die Röntgenstrahlen, die Gamma-Strahlen der radioaktiven Substanzen, und so fort. Diese scheinbar so verschiedenen Arten von Strahlen unterscheiden sich bei völliger Wesensgleichheit bekanntlich nur durch ihre verschiedene Schwingungszahl, die, auf eine

[1]) Die Masse eines Protons beträgt $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g, die 1847 mal kleinere Masse eines Elektrons ist $9{,}00 \cdot 10^{-28}$ g. Die elektrische Elementarladung beträgt $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, wobei in bekannter Weise unter einer elektrostatischen Einheit eine Ladung verstanden wird, die auf eine gleiche in einer Entfernung von 1 cm eine Kraft von einer Dyne (gleich etwa dem Zuge eines Gewichtes von 1 mg) ausübt.

Sekunde bezogen, beispielsweise 400 Billionen für rotes Licht beträgt, einige Trillionen für die härtesten Röntgenstrahlen, aber nur einige Hunderttausende für die in der Radiotelephonie üblichen elektrischen Wellen.

Wie nun PLANCK im Jahre 1900 entdeckte und EINSTEIN 1905 schärfer begründete, setzt sich alle lichtartige Strahlung aus Strahlungselementen zusammen, deren Energie sich von der Frequenz nur durch einen universellen Proportionalitätsfaktor unterscheidet. Ganz allgemein erhält man die Energie eines Strahlungselementes in den üblichen absoluten Energieeinheiten, in „Erg“[1]), indem man die auf eine Sekunde bezogene Frequenz mit der Zahl $6{,}55 \cdot 10^{-27}$ multipliziert. Diese Zahl hat die physikalische Dimension einer Energie, gebrochen durch eine auf die Sekunde bezogene Frequenz, also die Dimension eines Produktes aus Energie und Zeit; und da ein solches Produkt in der Mechanik als Wirkung bezeichnet wird, so wird der universelle Proportionalitätsfaktor zwischen Energie und Frequenz das elementare Wirkungsquantum genannt. Die Energie eines Elementes eines gelben Lichtstrahls ergibt sich danach beispielsweise zu $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ Erg.

Eine große Zahl von experimentellen Untersuchungen hat den einwandfreien Nachweis dafür erbracht, daß die Strahlungsatome, die heute allgemein als Lichtquanten oder neuestens auch als Photonen bezeichnet werden, ebenso eine individuelle Existenz besitzen wie die Protonen oder Elektronen. Bei dem sogenannten lichtelektrischen Effekt, bei dem durch Belichtung mit ultravioletten oder Röntgenstrahlen Elektronenschwärme

[1]) Die Arbeit, die bei dem Heben eines Gewichtes von 1 kg um 1 m verrichtet wird, ist gleich $9{,}81 \cdot 10^7$ Erg.

aus einer bestrahlten Metallplatte losgerissen werden, zeigt es sich, daß die Energie je eines einzelnen Photons in die Bewegungsenergie je eines einzelnen Elektrons verwandelt wird. Umgekehrt wird bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen durch Kathodenstrahlen (also durch rasch bewegte Elektronen) je ein einzelnes Photon durch die verschwindende Bewegungsenergie eines einzelnen Elektrons hervorgerufen.

Infolge der früher erwähnten Identität von Energie und Masse kommt natürlich auch jedem Photon eine bestimmte Masse zu, die ebenfalls seiner Frequenz direkt proportional ist[1]). Sie ergibt sich in Grammen, indem die Frequenz (pro Sekunde) mit der Zahl $7{,}27 \cdot 10^{-48}$ multipliziert wird (diese Zahl ist nämlich gleich dem elementaren Wirkungsquantum, dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit). Für sichtbares Licht ist die Masse eines Photons recht klein, verglichen mit der Masse eines Elektrons, etwa einige Hunderttausende mal kleiner. Für die Photonen der Gamma-Strahlen ist die Masse aber immerhin ungefähr ebenso groß wie die eines Elektrons. Daß den Photonen in der Tat eine individuelle Masse zukommt, offenbart sich am deutlichsten bei Zusammenstößen zwischen Lichtquanten und Elektronen. Wie Arthur H. Compton im Jahre 1923 entdeckte, ist bei solchen Zusammenstößen nicht nur das Gesetz der Erhaltung der Energie erfüllt, sondern auch das Gesetz der Erhaltung der Bewegungsgröße, wenn letztere sowohl bei dem Elektron als auch bei dem mit Lichtgeschwindigkeit bewegten Photon durch das

[1]) Es ist aber wohl zu beachten, daß im Sinne der Relativitätstheorie die „Ruhemasse" der Photonen verschwinden müßte; vgl. die spätere Gleichung (43).

Produkt aus der Masse und der Geschwindigkeit angegeben wird.

Obwohl das elementare Wirkungsquantum in die Physik eigentlich als eine optische Konstante eingeführt wurde (nämlich als diejenige universelle Konstante, die den Atomismus des Lichtes regelt), so erkannten die Physiker doch bald, daß auch rein mechanische Vorgänge innerhalb der Atome durch das elementare Wirkungsquantum festgelegt sein müssen. Die ursprünglich rein optische Konstante übernahm so auch die zweite Funktion einer atommechanischen Fundamentalkonstante[1]). Die Notwendigkeit einer Atommechanik ergab sich aber wiederum aus der Erkenntnis, daß alle Atome einen positiv elektrischen Kern enthalten, der von negativen Elektronen umgeben ist[2]). Zwischen dem Kerne und seiner Umgebung muß daher eine elektrische Anziehung wirken, und nur durch das Hinzukommen von Zentrifugalkräften glaubte man die dauernde Existenz eines derartigen Atoms erklären zu können. Man nahm infolgedessen die den Kern um-

---

[1]) Der Verfasser dieser Schrift glaubt der Erste gewesen zu sein, der diese Auffassung — im Jahre 1910 — entwickelte, und zwar in seiner Anwendung auf das Wasserstoffatom; Sitz.-Ber. der Wiener Akad. d. Wiss., math. nat. Kl., Abt. IIa, 1910, S. 119 bis 144. In der Abhandlung wurde auch zuerst der Zusammenhang der spektroskopischen Grundkonstante, der sogenannten Rydbergschen Konstante, mit der elektrischen Elementarladung, der Elektronenmasse und dem elementaren Wirkungsquantum abgeleitet.

[2]) Die von Rutherford im Jahre 1911 begründete Vorstellung des „Kernatoms" findet ihre wichtigste experimentelle Stütze in Beobachtungen über den Durchgang von α-Strahlen durch Metallfolien.

gebenden Elektronen als in raschem Umlauf begriffen an, ähnlich den Planeten des Sonnensystems, mit dem man die Atome gern verglich.

Das einfachste Problem der Atommechanik lag jedenfalls bei dem Wasserstoffatom vor, bei dem man auf Grund von vielen Erfahrungstatsachen nur ein einziges Planetenelektron annimmt. Der Radius der Elektronenbahn erschien in einem solchen Atommodell zunächst unbestimmt. Bohr überwand diese Schwierigkeit im Jahre 1913 durch eine Hypothese, die sich für die weitere Entwicklung der Atomphysik als ungemein fruchtbar erwies. Er setzte den noch mit 2π multiplizierten Drehimpuls der Elektronenbahn (bestimmt durch das Produkt aus Elektronenmasse, Bahnradius und Geschwindigkeit) gleich dem elementaren Wirkungsquantum. In Verbindung mit der Tatsache, daß Zentrifugalkraft und elektrische Anziehung einander aufheben, ergab die Bohrsche Hypothese für das benutzte Modell ganz bestimmte Werte des Bahnhalbmessers und der Bahngeschwindigkeit[1]).

Andererseits zeigen nun die spektroskopischen Beobachtungen, daß für das Atom eines jeden chemischen Elementes eine Mannigfaltigkeit ganz bestimmter Werte von Lichtfrequenzen charakteristisch ist, die in ihrer Gesamtheit das sogenannte Linienspektrum des betreffenden Grundstoffs darstellen. Die Linien können nicht nur als Emissions-, sondern auch als Absorptionslinien auftreten, d. h. das Atom kann Pho-

[1]) Für den Bahnhalbmesser ergibt sich auf Grund der Bohrschen Hypothese ein Wert von $5{,}30 \cdot 10^{-9}$ cm, für die Bahngeschwindigkeit ein Wert von $2{,}188 \cdot 10^{8}$ cm pro Sekunde; die Zahl der Umläufe pro Sekunde ergibt sich zu $6{,}58 \cdot 10^{15}$.

tonen bestimmter Frequenzen entweder abgeben oder in sich aufnehmen. Nach dem Satze von der Erhaltung der Energie muß offenbar der erste Vorgang mit einem Verlust, der zweite mit einem Gewinn an atomarer Energie verbunden sein. Aus der Proportionalität zwischen der Energie eines Photons und seiner Frequenz folgt hieraus, daß ein jedes Atom seine Energie nur um ganz bestimmte, für das betreffende chemische Element charakteristische Energiebeträge ändern kann.

In der Tat zeigen auch Beobachtungen über Zusammenstöße von Elektronen mit Atomen[1]), daß die Elektronen nur ganz bestimmte, genau meßbare Energiebeträge an die Atome abzugeben vermögen, und überdies geht aus diesen Versuchen auch hervor, daß durch die Energieabgabe an das Atom unter Umständen die Emission einer Spektrallinie hervorgerufen wird, deren Frequenz genau gleich ist dem abgegebenen Energiebetrag, dividiert durch das elementare Wirkungsquantum. Es ergibt sich also die wichtige Folgerung, daß die Atome außer in ihren Grundzuständen — wenigstens vorübergehend — auch in anderen, energiereicheren Zuständen existieren können, die aber ganz bestimmten Energiestufen entsprechen. Übergänge zwischen diesen, jedem Grundstoff eigentümlichen Energiestufen sind es eben, die zu der Emission oder Absorption bestimmter Spektrallinien führen.

Bohr ist zu einer richtigen Deutung des tatsächlich beobachtbaren Wasserstoffspektrums durch die Annahme gelangt, daß in den abnormalen Zuständen des Wasserstoffatoms der mit 2π multiplizierte Drehimpuls nicht dem elementaren Wirkungsquantum selbst, son-

[1]) Die Versuche über Elektronenstöße wurden von Franck und Hertz im Jahre 1913 begründet.

dern einem ganzzahligen Vielfachen hiervon gleich sei. Die Reihe der Atomzustände ergibt sich nach Bohr, indem man den Quotienten aus dem mit 2π multiplizierten Drehimpuls und dem elementaren Wirkungsquantum die Reihe der ganzen Zahlen (1, 2, 3 usw.) durchlaufen läßt. Im wesentlichen bestand also Bohrs Methode darin, daß er zunächst nach den Prinzipen der klassischen Mechanik die Gesamtheit aller im Atom möglichen Bahnen ermittelte und dann erst aus dieser Gesamtheit als „quantentheoretisch zulässig" diejenigen Bahnen aussonderte, die der eben erwähnten Quantenbedingung genügen.

Diese Bohrsche Methode, die bald darauf, vor allem durch Sommerfeld, sehr vervollkommnet und erweitert wurde, hat sich als ungemein fruchtbar für die weitere Entwicklung der theoretischen Physik erwiesen. Mit ihrer Hilfe gelang innerhalb eines Jahrzehnts die Vollendung einer großartigen Theorie, die fast alle bekannten spektroskopischen Erscheinungen in einheitlicher Weise zu erklären vermochte. Als indessen die Zahl der atomphysikalischen Probleme wuchs, da mußten die Physiker doch bisweilen auch ein Versagen der Bohrschen Methode feststellen. So erwies es sich beispielsweise als unmöglich, mit ihrer Hilfe das Heliumatom in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu deuten, obwohl dieses Atom das einfachste nächst dem Wasserstoffatom ist.

Die gelegentlichen Mißerfolge der Bohrschen Theorie lenkten die Aufmerksamkeit der Physiker wiederum auf die fundamentalen Schwierigkeiten, die dieser Theorie von Anfang an anhafteten, die aber in den Jahren der triumphalen Erfolge in Vergessenheit geraten waren. Nun, wo die Theorie mehrfach zu versagen begann,

wurden auch diese Schwierigkeiten wieder stärker empfunden. Die Auszeichnung der „gequantelten" Bahnen mußte vom Standpunkte der klassischen Mechanik aus völlig unverständlich bleiben und nicht minder die Bestimmung der mechanischen Bahnen durch eine optische Fundamentalkonstante. Eine Befreiung aus der Krise, von der derart die Atomtheorie um das Jahr 1923 ergriffen wurde, konnte nur von einer neuerlichen Verallgemeinerung der Mechanik erhofft werden, von einer dritten Begründung der Mechanik (wenn man so sagen darf), die in der neuen Form nicht nur die erste Galileische, sondern auch die zweite Einsteinsche Mechanik als Spezialfall in sich schließen müßte.

Die Einsteinsche Mechanik hatte neue Erkenntnisse für den Fall enorm großer Geschwindigkeiten geschaffen, während für den Fall der gewöhnlichen Geschwindigkeiten die „klassische" Mechanik richtig blieb. Ähnlich mußte von der dritten Mechanik gefordert werden, daß sie zu neuen Resultaten in ihrer Anwendung auf Bereiche von atomaren Dimensionen führe, während in der Anwendung auf makroskopische Bereiche ihre Ergebnisse mit denen der klassischen Mechanik übereinstimmen. Auf solche Weise konnte gehofft werden, daß eine neue Mechanik aus sich selbst heraus die bis dahin so mysteriösen Quantenbedingungen des atomaren Geschehens liefern würde, und diese nicht länger als fremde Zutaten ohne inneren Zusammenhang ihr aufgezwängt werden müßten; endlich auch, daß für die neue Mechanik die Schwierigkeiten wegfallen würden, die sich für die frühere Quantentheorie dadurch ergeben hatten, daß manche ihrer notwendigen Ergebnisse in Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen standen.

Zweites Kapitel.

Das Fermatsche Prinzip, die Lorentz-Transformation und der Begriff der Gruppengeschwindigkeit.

Sowohl in der Mechanik als auch in der Optik geht bis in frühe Zeiten das Bestreben zurück, ein allgemeines oberstes Prinzip aufzufinden, das eine Maximal- oder Minimaleigenschaft einer mechanischen oder optischen Größe zum Ausdruck bringt und dadurch in besonders einfacher Form die wesentlichen Grundgesetze des betreffenden Wissenszweiges zusammenfaßt. In der Optik wurde als ein solches Prinzip im siebzehnten Jahrhundert von FERMAT das Prinzip der kürzesten Lichtzeit aufgestellt. Es lehrt, daß ein Lichtstrahl, der von einem Punkte A zu einem Punkte B gelangt, zur Zurücklegung des wirklichen Weges eine kürzere Zeit braucht, als er zu dem Durchlaufen jedes anderen Weges zwischen A und B benötigen würde[1]). Aus dem FERMATschen Prinzip läßt sich die Form des Lichtstrahls richtig bestimmen, beispielsweise sehr leicht das Brechungsgesetz ableiten.

---

[1]) FERMATS Prinzip knüpft an ein ähnliches an, das bereits im Altertum von HERON von Alexandria für den speziellen Fall der Reflexion von Lichtstrahlen aufgestellt worden war und das für diesen Fall den Lichtweg als Minimum erklärt hatte. Da hierbei die Geschwindigkeit überall denselben Wert hat, entspricht in diesem Spezialfall in der Tat der kürzesten Lichtzeit auch der kürzeste Lichtweg.

Betrachten wir also zwei Medien mit den Wellengeschwindigkeiten u_1 und u_2, und bezeichnen wir mit s_1 und s_2 die Längen der Strecken, die der Strahl auf dem Wege von A nach B in den beiden Medien zurücklegt, so wird für den wirklichen Weg die eine Zeit darstellende Summe $(s_1/u_1 + s_2/u_2)$ ein Minimum. Für ein inhomogenes Mittel, in dem die Geschwindigkeit im allgemeinen von Stelle zu Stelle verschieden ist, finden wir den die Lichtzeit darstellenden Ausdruck, indem wir den Weg des Strahls in Elemente zerlegen, jedes dieser Wegelemente durch den Wert dividieren, den für die betreffende Stelle die vom Orte abhängige Geschwindigkeit hat, und alle diese Quotienten summieren. Wir erhalten dann, wie man in der Sprache der Mathematik sagt, das von A bis B erstreckte Wegintegral der reziproken Wellengeschwindigkeit; und somit ergibt sich bei Benutzung der üblichen mathematischen Symbole die Beziehung

$$(1)\quad \int_A^B \frac{ds}{u} = \text{Minimum} \quad (u \text{ Wellengeschwindigkeit}).$$

Diese Beziehung, die den allgemeinen Ausdruck des Fermatschen Prinzips darstellt, steht nun in einem merkwürdigen Zusammenhang mit einer Formel, die in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts als oberstes mechanisches Prinzip aufgestellt wurde. Sie geht auf Maupertuis zurück, hat aber ihre exakte Formulierung eigentlich erst etwas später durch Euler erhalten. Nach diesem Prinzip ist für die wirkliche Bewegung, die ein (punktförmig gedachter) Körper von A nach B ausführt, das Wegintegral der mechanischen Ge-

schwindigkeit (v) ein Minimum[1]). Es gilt die Beziehung

$$(2) \qquad \int_A^B v\,ds = \text{Minimum} \qquad (v \text{ mechanische Geschwindigkeit}).$$

Aus dieser Formel lassen sich in der Tat die Grundgleichungen der Mechanik ableiten, und sie erlaubt auch ohne weiteres die Bestimmung der Bahn; sie ergibt beispielsweise deren Parabelgestalt für den besonderen Fall einer Wurfbewegung.

In dem Maupertuisschen Theorem spielt also die mechanische Geschwindigkeit dieselbe Rolle wie in dem Fermatschen Theorem die reziproke Wellengeschwindigkeit. Das Fermatsche Prinzip ist nun ein unter gewissen Voraussetzungen für alle Arten von Wellen angenähert gültiges, generelles Prinzip. Ein Vergleich der Gleichungen (1) und (2) ergibt somit die Möglichkeit einer Erklärung der mechanischen Gesetzmäßigkeiten auf wellentheoretischer Grundlage. Denn das oberste mechanische Prinzip ergibt sich mit Notwendigkeit, wenn man annimmt, daß die Bewegungserscheinungen auf irgendwelchen Wellenvorgängen beruhen, bei denen eine universelle Proportionalität zwischen der mechanischen Geschwindigkeit und der reziproken Wellengeschwindigkeit besteht. Um diesen Zusammenhang erörtern zu können, möge zunächst noch eine kurze, ganz elementare Betrachtung über die allgemeine Wellenformel eingeschaltet werden.

[1]) Allgemeiner und auch vom relativitätstheoretischen Standpunkte aus exakt ist die Forderung, daß das Wegintegral der Bewegungsgröße ein Minimum sei.

Ein jeder Wellenvorgang stellt sich, wenn wir eine bestimmte Stelle innerhalb des Wellenfeldes ins Auge fassen, als eine Schwingung dar, und eine solche ist in ihrer einfachsten Form durch die Gleichung beschreibbar

$$S = A \sin(2\pi\nu t), \tag{3}$$

wenn S die schwingende Größe[1]) bedeutet, A die Amplitude, ν die Frequenz der Schwingung und t die Zeit. In der Tat nimmt ja die durch die Gl. 3 dargestellte Größe S immer wieder denselben Wert an, wenn die Zeit um die Größe $1/\nu$ wächst[2]). Schreiben wir die Gl. 3 in der Form

$$S = A \sin\varphi, \tag{4}$$

so wird φ als die Phase der Schwingung bezeichnet. Sie hat die einfache Form wie in Gl. 3 allerdings nur dann, wenn der Nullpunkt der Zeit so gewählt wird, daß für ihn die schwingende Größe S gleich null wird. Diese Festsetzung ist im allgemeinen nicht möglich, wenn mehrere gleichzeitig vorhandene Schwingungen zu betrachten sind; in diesem Falle muß in dem Ausdruck für die

---

[1]) Die schwingende Größe kann eine Distanz oder ein Winkel sein (wie z. B. bei einer Pendelschwingung), aber auch eine Dichte oder eine elektrische oder magnetische Feldstärke oder eine Temperatur usw. Eine schwingende Bewegung um eine Ruhelage (nach Art eines Pendels) stellt wohl das anschaulichste Beispiel für einen Schwingungsvorgang dar; es ist indessen keineswegs notwendig und wäre ganz verfehlt, wollte man sich deshalb einen jeden Schwingungsvorgang, der in einer periodischen Veränderung irgendeiner physikalischen Größe besteht, unter dem Bilde einer mechanischen Oszillation vorstellen.

[2]) Denn es ist

$$\sin\left[2\pi\nu\left(t+\frac{1}{\nu}\right)\right] = \sin(2\pi\nu t + 2\pi) = \sin(2\pi\nu t).$$

Phase noch eine additive Phasenkonstante hinzugefügt werden.

Mit der zeitlichen Periodizität, die einen Schwingungsvorgang charakterisiert, erscheint bei einer Welle nun noch eine räumliche Periodizität kombiniert. Das Fortschreiten einer Welle in einer Richtung, die etwa als x-Richtung gewählt werde, besteht darin, daß sich in einer Entfernung x_1 von einer irgendwie gewählten Nullstelle ($x = 0$) stets derselbe Zustand vorfindet, wie er um t_1 Zeiteinheiten früher an der Nullstelle bestand, woferne das Produkt aus der Zeitgröße t_1 und der Wellengeschwindigkeit (u) gleich der Entfernung x_1 ist. Es ist t_1 gleich x_1/u, und wir erhalten somit den Schwingungszustand, der an einer beliebigen Stelle x zur beliebigen Zeit t besteht, indem wir in der Gl. 3 die dort auftretende Größe t durch den Ausdruck $(t - x/u)$ ersetzen. Derart ergibt sich die Wellenformel

$$S = A \sin\left[2\pi\nu\left(t - \frac{x}{u}\right)\right]. \tag{5}$$

Die Phase ist also durch den Ausdruck in der eckigen Klammer bestimmt, zu dem im allgemeinen noch eine Phasenkonstante (ε) hinzuzufügen ist. Auch haben wir im allgemeinen an die Stelle der geradlinigen Entfernung x von einer Nullstelle die Länge s des Strahles, von der Nullstelle an gerechnet, zu setzen. Für die Phase gilt daher die Beziehung

$$\varphi = 2\pi\nu\left(t - \frac{s}{u}\right) + \varepsilon. \tag{6}$$

Die Wellenformel steht nun in einem merkwürdigen, bis vor kurzem jedoch kaum beachteten Zusammenhang mit einer fundamentalen Formel der Relativitäts-

theorie, die als die LORENTZ-Transformation bezeichnet wird. Die EINSTEINsche Relavititätstheorie beruht bekanntlich auf der Annahme, daß alle Zeitangaben nur relativ sind; daß sie von dem Standpunkt des beschreibenden Beobachters abhängen und daher für zwei gegeneinander bewegte Beobachter verschieden sind. Andererseits postuliert die Relativitätstheorie wiederum einen solchen Zusammenhang zwischen den Ort- und Zeitangaben der beiden Beobachter, daß sich für beide das Licht nach allen Richtungen gleichförmig mit derselben Geschwindigkeit ausbreitet[1]).

Für den speziellen Fall einer gleichförmigen, geradlinigen Bewegung ergibt sich dieser Zusammenhang in der Form der sogenannten LORENTZ-Transformation. Sind die beiden Beobachter gegeneinander mit einer Geschwindigkeit v bewegt, und zwar in einer Richtung, die wir mit den Richtungen der beiden x-Achsen zusammenfallen lassen, so sind die von den beiden Beobachtern benutzten räumlichen Koordinaten und Zeitangaben untereinander durch die Beziehungen[2]) verknüpft

$$(7) \quad x' = \beta(x - vt); \quad y' = y; \quad z' = z; \quad t' = \beta\left(t - \frac{v}{c^2}x\right).$$

---

[1]) Dies folgt aus der Erfahrungstatsache, daß ein Einfluß der Erdbewegung auf die irdische Lichtausbreitung nicht vorhanden ist.

[2]) In der Tat geht bei dem Einsetzen der Werte aus Gl. 7 der Ausdruck $x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2t'^2$ identisch in den Ausdruck $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$ über, während andererseits die Gleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = 0$$

die in allen Richtungen gleichförmig mit der Geschwindigkeit c erfolgende Ausbreitung des Lichtes beschreibt.

Dabei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit und β die Abkürzung

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{8}$$

Von besonderem Interesse ist nun mit Bezug auf die Wellenformel in den Gleichungen (7) der Zusammenhang der beiden relativen Zeiten. Ordnen wir nämlich der mechanischen Geschwindigkeit v eine andere, zu ihr in bezug auf die Lichtgeschwindigkeit reziproke[1]) mittels der Beziehung zu

$$uv = c^2, \tag{9}$$

so können wir die vierte der Gleichungen (7) in der Form schreiben

$$t' = \beta\left(t - \frac{x}{u}\right); \tag{10}$$

eine Formel, die sogleich die enge Beziehung zu der Wellengleichung erkennen läßt.

Um die Bedeutung der letzten Formel zu erkennen, betrachten wir nun irgendeinen Schwingungsvorgang, der irgendwie mit einem bewegten Körper verknüpft sei. Die Geschwindigkeit sei, auf ein bestimmtes Koordinatensystem bezogen, gleich v. Wir sehen dieses Koordinatensystem als „ungestrichenes" (x, y, z, t) an und denken uns als „gestrichenes" (x', y', z', t') eines, für das der Körper ruhe. Das gestrichene System schreite also gegen das eigentliche Koordinatensystem ebenfalls mit der Geschwindigkeit v, und zwar in der gemeinsamen

[1]) Gemeint ist, daß u zu v reziprok sein soll, wenn die Lichtgeschwindigkeit als Geschwindigkeitseinheit angesehen ist.

x-Richtung, fort. In bezug auf dieses gestrichene Koordinatensystem ist nun jedenfalls der Schwingungsvorgang durch die Formel beschreibbar

$$S = A \sin (2\pi \nu' t') .$$

Indem wir die Gl. 10 anwenden und zur Vereinfachung

$$\beta \nu' = \nu \tag{11}$$

setzen, können wir gemäß der LORENTZ-Transformation auch schreiben:

$$S = A \sin \left[2\pi \nu \left(t - \frac{x}{u} \right) \right] .$$

Auf Grund dieser Gleichung kann somit ein jeder Schwingungsvorgang, der mit einem bewegten Körper verknüpft ist, als eine Welle aufgefaßt werden, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu der mechanischen Geschwindigkeit des Körpers mit Bezug auf die Lichtgeschwindigkeit reziprok ist (d. h. gleich ist c^2/v).

Nach einer fundamentalen Beziehung der Relativitätstheorie kann nun eine mechanische Geschwindigkeit nie größer sein als die Lichtgeschwindigkeit und sie auch nie völlig erreichen. Die Ausbreitung der eben betrachteten Wellen muß daher jedenfalls mit Überlichtgeschwindigkeit erfolgen. Eine solche Vorstellung scheint zunächst allerdings mit einer großen Schwierigkeit verbunden zu sein; denn die Geschwindigkeiten der bewegten Körper sind ja doch völlig verschieden von den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Wellen, die man sich mit den Körpern verknüpft zu denken hätte. Für ein rasches Automobil, dessen Geschwindigkeit vielleicht den 10000000sten Teil der Lichtgeschwindigkeit ausmacht, sind die Wellen rund hundert Billionen mal schneller als das Automobil

selbst, und für einen Fußgänger ist das Mißverhältnis noch größer. Der scheinbare Widerspruch kann jedoch in befriedigender Weise durch eine Überlegung gelöst werden, die schon seit vielen Jahrzehnten den theoretischen Physikern sowohl aus der Optik als auch aus der Hydromechanik bekannt ist und die zu dem wichtigen Begriffe der Gruppengeschwindigkeit geführt hat.

Unter einer Wellengruppe versteht man eine Gesamtheit von Wellen, deren Frequenzen einen gewissen Bereich erfüllen. Das Verhalten einer solchen Wellengruppe wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß der Mittelwert des Sinus aller möglichen Winkel bei Berücksichtigung des Vorzeichens null ist. Denn jedem positiven Werte des Sinus entspricht ein gleich großer negativer, so daß sie einander wechselseitig aufheben. Betrachten wir also eine Gesamtheit von Schwingungen, deren Phasen nicht irgendwie übereinstimmen, so ist im allgemeinen die resultierende Schwingung, die sich durch Summierung der Produkte aus den Amplituden und den Sinus der zugehörigen Phasen ergibt, sehr klein gegenüber der algebraischen Summe der Amplitudenbeträge. Innerhalb einer Wellengruppe fassen wir nun eine Stelle ins Auge, an der eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der Phase für die einzelnen, zu der Gruppe gehörigen Wellen besteht und an der somit auch die resultierende Schwingung verhältnismäßig groß ist. Eine solche Stelle, für die die Energiedichte im Verhältnis zur Umgebung ein Maximum darstellt, wollen wir als ein Energiezentrum der Wellengruppe bezeichnen. Wir können es dadurch definieren, daß für zwei Wellen, deren Frequenzen unendlich wenig verschieden sind, der Phasenunterschied verschwindend

klein von der zweiten Ordnung werden soll; d. h. für ein Energiezentrum soll der partielle Differentialquotient der Phase nach der Frequenz verschwinden, also

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0 \tag{12}$$

sein.

Setzen wir für φ den Wert aus der Gl. 6 ein und wenden wir die bekannten elementaren Regeln der Differentialrechnung an, so finden wir

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 2\pi t - 2\pi s \frac{d\left(\frac{\nu}{u}\right)}{d\nu} + \frac{d\varepsilon}{d\nu}.$$

Hieraus folgt auf Grund der Gl. 12

$$s = \frac{1}{d\left(\frac{\nu}{u}\right)} \left(t + \frac{1}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{d\nu} \right).$$

Die Größe s hängt also von der Zeit ab, d. h. das Energiezentrum wandert selbst, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die demjenigen Faktor gleich ist, mit dem der große Klammerausdruck der letzten Gleichung multipliziert ist. Denn nennen wir diesen Faktor g, so ergibt sich in der Tat der die Geschwindigkeit bestimmende Differentialquotient des Weges nach der Zeit aus der letzten Gleichung zu g. Die Größe g stellt demnach die Geschwindigkeit dar, mit der sich die Energiezentren fortbewegen, mit der sich also die Energie der Wellen ausbreitet. Diese Größe wird als die Gruppengeschwindigkeit der Welle bezeichnet, und sie ist, sofern

nicht die Wellengeschwindigkeit von der Frequenz unabhängig ist, sofern also „Dispersion" besteht, wohl von der Wellengeschwindigkeit zu unterscheiden. Für die Gruppengeschwindigkeit folgt aus der letzten Gleichung die zuerst von Lord Rayleigh abgeleitete Beziehung[1])

$$\frac{1}{g} = \frac{d\left(\frac{\nu}{u}\right)}{d\nu}. \tag{13}$$

Diese Gleichung wollen wir nun auf den besonderen Fall der vorhin betrachteten Überlichtwellen (wenn sie zunächst so kurz genannt werden dürfen) anwenden. Das Dispersionsgesetz dieser Wellen ist in der Gl. 11 (bei Berücksichtigung von Gl. 8) enthalten. Indem wir die in der Gl. 11 auftretende, von der Geschwindigkeit unabhängige Frequenz statt mit ν' nunmehr mit ν_0 bezeichnen[2]), finden wir

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{14}$$

Nach Gl. 9 ist bei den Überlichtwellen

$$\frac{\nu}{u} = \frac{v}{c^2},$$

---

[1]) Führen wir in Gl. 13 die Differentiation aus, so finden wir

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{u} - \frac{\nu}{u^2}\frac{du}{d\nu}.$$

Wir ersehen hieraus in der Tat, daß bei dem Fehlen von Dispersion, aber auch nur dann, die Gruppengeschwindigkeit mit der Wellengeschwindigkeit übereinstimmt.

[2]) ν_0 ist ja die Frequenz in bezug auf ein mit dem Körper mitbewegtes Koordinatensystem.

und daher wird

$$\frac{d\left(\frac{v}{u}\right)}{dv} = \frac{v}{c^2} + \frac{v}{c^2}\frac{dv}{dv}.$$

Nach Gl. 14 ist aber

$$\frac{dv}{dv} = \frac{v_0 v}{c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{vv}{c^2 - v^2}.$$

Daher wird

$$\frac{d\left(\frac{v}{u}\right)}{dv} = \frac{v}{c^2} + \frac{c^2 - v^2}{c^2 v} = \frac{1}{v}.$$

Hieraus folgt in Verbindung mit Gl. 13 das wichtige Ergebnis

(15) $$g = v.$$

Denken wir uns also mit einem bewegten Materieteilchen einen Schwingungsvorgang verknüpft, so läßt sich auf Grund der LORENTZ-Transformation dieser Schwingungsvorgang als eine Überlichtwelle deuten, deren Gruppengeschwindigkeit mit der mechanischen Geschwindigkeit des Materieteilchens übereinstimmt.

Drittes Kapitel.

Die Wellenmechanik von de Broglie.

Die in dem vorhergehenden Kapitel besprochenen Zusammenhänge ergeben sich durchweg aus der Mechanik und Optik früherer Jahrhunderte, aus allgemeinen wellentheoretischen Betrachtungen und aus der Relativitätstheorie. Es ist das große Verdienst von LOUIS DE

Broglie, daß er im Jahre 1924 diese früher kaum beachteten Zusammenhänge in ihrer ganzen Tragweite erfaßte und dadurch der Schöpfer einer neuen Theorie werden konnte, die von größtem Einfluß auf die seitherige Entwicklung der Physik wurde. de Broglie machte die fundamentale Annahme, daß jedem Materieteilchen ein Schwingungsvorgang derart zuzuordnen sei, daß ein Energieelement dieser Schwingung, nämlich das Produkt aus der Frequenz und dem elementaren Wirkungsquantum, gleich ist der Eigenenergie des Materieteilchens, also im Sinne der Relativitätstheorie gleich ist dem Produkte aus der Masse und dem Quadrate der Lichtgeschwindigkeit.

Nach dem in dem vorhergehenden Kapitel Gesagten erscheint somit jedes bewegte Materieteilchen mit einer Welle verbunden, die sich mit Überlichtgeschwindigkeit ausbreitet und deren Gruppengeschwindigkeit die mechanische Geschwindigkeit des Materieteilchens darstellt. Die Gesetzmäßigkeiten, die für dessen Bewegung gelten und die ihren Ausdruck in dem Maupertuisschen Prinzip finden, brauchen dann nicht länger als selbständige Axiome angesehen zu werden; denn sie ergeben sich auf Grund der de Broglieschen Auffassung als notwendige Konsequenz eines generellen Wellenprinzips. Die Materie selbst erscheint in Wellen aufgelöst, deren Energiezentren die Protonen und Elektronen darstellen. Man bezeichnet darum die von de Broglie begründete Theorie als Wellenmechanik und die mit Überlichtgeschwindigkeit sich ausbreitenden Wellen als Materiewellen.

Als die fundamentale Gleichung der Wellenmechanik erscheint nach dem vorhin Gesagten die Beziehung

(16) $$h\nu = mc^2,$$

wenn m die Masse des Materieteilchens und h das elementare Wirkungsquantum bedeuten. Setzen wir für m die Masse des Elektrons ein, so ergibt sich die assoziierte Frequenz zu $1{,}24 \cdot 10^{20}$ (pro Sekunde), im Falle des 1847mal so schweren Protons zu $2{,}29 \cdot 10^{23}$. Wegen der Proportionalität zwischen Frequenz und Masse variiert ebenso wie die von der Geschwindigkeit abhängige Masse auch die Frequenz nur innerhalb eines äußerst schmalen Bereiches, wenn von Bewegungen abgesehen wird, deren Geschwindigkeit von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit ist. Wie bei jeder Art von Wellen hängt natürlich auch bei den Materiewellen die Wellenlänge mit der Frequenz durch die Beziehung zusammen, daß das Produkt beider die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergibt; also

(17) $$u = \lambda \nu$$

oder nach Gl. 9

$$\lambda = \frac{c^2}{v\nu}.$$

Hieraus folgt nach Gl. 16

(18) $$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Für ein Elektron findet man danach die Wellenlänge in Zentimetern, indem man die Zahl 7,28 durch die Geschwindigkeit des Elektrons (in cm pro sec) dividiert. Bei einer Geschwindigkeit von etwa 20 bis 40 Prozent der Lichtgeschwindigkeit (wie dies bei Kathodenstrahlen der Fall ist) ist λ von der Größenordnung von etwa 10^{-9} cm, bei den verhältnismäßig langsamen Elektronen, die von glühenden Drähten emittiert werden, ungefähr von der Größenordnung von 10^{-7} cm, also von der-

selben Größenordnung wie die Wellenlängen weicher Röntgenstrahlen. Da das Produkt aus Masse und mechanischer Geschwindigkeit die Bewegungsgröße oder den Impuls (G) darstellt, so kann die Gl. 18 auch in der Form geschrieben werden

$$G = \frac{h}{\lambda} \tag{19}$$

oder nach Gl. 17

$$G = \frac{h\nu}{u}. \tag{20}$$

Wir wollen nun eine periodische Bewegung in einer geschlossenen Bahn betrachten. Es sei dr ein Element der Bahn; dann ist für einen gegebenen Augenblick (nach Gl. 6) die örtliche Verschiedenheit der Phase an den beiden Endpunkten des Bahnelements

$$d\varphi = -2\pi\nu\frac{dr}{u}.$$

Sind A und B zwei Punkte der geschlossenen Bahn, und ist in einem bestimmten Augenblick φ_1 die Phase in A, so gilt daher für die Phase in B die Beziehung

$$\varphi_2 = \varphi_1 - 2\pi\int_A^B \frac{\nu\, dr}{u}.$$

Lassen wir das Stück der Bahn zwischen A und B immer größer werden, so muß infolge der Geschlossenheit der Bahn der immer weiter wegrückende Punkt B schließlich wiederum mit dem Punkte A zusammenfallen. Im Punkt A kann die schwingende Größe aber nur einen einzigen, bestimmten Wert haben, und es muß somit, falls B mit A zusammenfällt,

$$\sin\varphi_2 = \sin\varphi_1$$

sein. Dies ist nur dann allgemein möglich, wenn

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \pm 2n\pi$$

ist, wobei n eine ganze Zahl bedeutet. Bezeichnen wir das über die geschlossene Bahn erstreckte Integral mit dem üblichen Symbol $\left(\oint\right)$, so muß also

$$\oint \frac{v\,dr}{u} = n \tag{21}$$

sein oder (nach Gl. 20)

$$\oint G\,dr = n\,h. \tag{22}$$

Die letzten zwei Gleichungen nehmen eine besonders einfache Form für den speziellen Fall konstanter Geschwindigkeit an. In einem solchen Falle, der bei einer gleichförmigen Kreisbewegung vorliegt, sind nämlich auch die Wellengeschwindigkeit und wegen der Konstanz der Masse die Frequenz konstant, und (unter Benutzung der Gl. 17) kann dann die Gl. 21 in der Form geschrieben werden:

$$\oint dr = n\lambda; \tag{23}$$

d. h. bei konstanter Geschwindigkeit sind nur solche geschlossene Bahnen möglich, für die die Bahnlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge darstellt. Einen anderen Ausdruck für diese Gesetzmäßigkeit erhalten wir auf Grund der Gl. 22. Diese nimmt bei konstanter Masse und Geschwindigkeit die Form an

$$2a\pi G = n\,h,$$

wenn a den Kreisradius bedeutet. Für den durch das Produkt aus Impuls und Radius dargestellten Dreh-

impuls (U) gilt also die Beziehung

$$2\pi U = nh. \tag{24}$$

Es sind — und dies ist ein anderer Ausdruck für die Gl. 23 — nur solche Kreisbahnen möglich, für die der mit 2π multiplizierte Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches des elementaren Wirkungsquantums ist. Diese Aussage stellt nichts anderes dar als die schon besprochene, fundamentale Quantelungsregel, mittels deren im Jahre 1913 Bohr das Wasserstoffspektrum zu erklären vermochte. Sie ergibt sich in der Tat mit zwingender Notwendigkeit aus der Vorstellung der Materiewellen, und dasselbe gilt von der generellen Gl. 22, aus der sich die üblichen Quantelungsregeln auch für die allgemeineren Probleme ableiten lassen[1]).

Wie nun Einstein erkannte, ergibt sich als eine notwendige Konsequenz der Broglieschen Theorie auch eine Quantelung der Translationsenergie eines in einem Behälter eingeschlossenen Gases. Diese für die kinetische Gastheorie und damit für die Thermodynamik höchst bedeutungsvolle Folgerung läßt sich auf eine Betrachtung allgemeiner Art gründen, die schon im Jahre 1900 von Lord Rayleigh durchgeführt und im Jahre 1905 exakter von Jeans bewiesen worden war; sie bezieht sich auf die sogenannten Eigenschwingungen in einem abgeschlossenen Volumen, das wir uns der Einfachheit wegen im folgenden als Würfel denken wollen. Wir gehen von der bekannten Tatsache aus, daß längs einer gespannten Saite von der Länge l stehende Schwingungen nur für solche Wellenlängen möglich sind, die für ganzzahlige

[1]) Vgl. A. Einstein, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **19**, 1917, S. 82.

Werte der sogenannten Unterteilungszahl n der Gleichung

$$l = n\frac{\lambda}{2}$$

genügen. Bei einem Würfel treten an die Stelle der Knotenpunkte den Würfelebenen parallele Knotenebenen.

Wir denken uns nun ein Koordinatensystem konstruiert, dessen Ursprung mit einer Würfelecke und dessen Achsen mit drei Würfelkanten zusammenfallen mögen. Die Unterteilungszahlen in der x-, y-, z-Richtung seien n_1, n_2, n_3. Es sei (Fig. 1) RS irgendeine zu der x-Achse parallele Gerade, die in den Punkten A, B, C durch benachbarte Knotenebenen geschnitten werde, die der y-z-Ebene parallel sind. Die Abstände dieser Knotenebenen sind a/n_1, wenn a die Länge der Würfelkante bedeutet. Ferner sei TU ein beliebiger Strahl, der mit den drei Koordinatenachsen die Winkel α, β, γ einschließe. Durch die Punkte A, B, C legen wir Wellenebenen, die auf dem Strahl senkrecht stehen und die natürlich auch Phasendifferenzen von einer halben Periode aufweisen müssen, da dies ja für die drei Punkte A, B, C zutrifft, die den drei Wellenebenen angehören. Es ist also

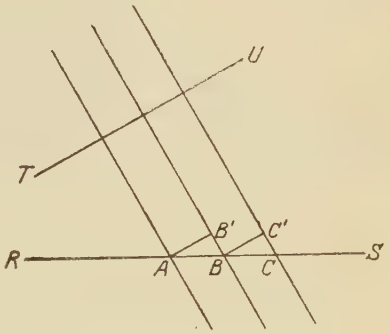

Fig. 1.

$$AB' = BC' = \frac{\lambda}{2}.$$

Andererseits ist aber

$$AB' = AB\cos\alpha = \frac{a}{n_1}\cos\alpha\,.$$

Da analoge Beziehungen auch für die y- und die z-Achse gelten müssen, erhalten wir die drei Gleichungen:

$$(25)\qquad \begin{cases} \dfrac{2a}{\lambda}\cos\alpha = n_1 \\ \dfrac{2a}{\lambda}\cos\beta = n_2 \\ \dfrac{2a}{\lambda}\cos\gamma = n_3\,. \end{cases}$$

Quadrieren wir diese Gleichungen und addieren wir sie, so finden wir (weil nach einer bekannten Formel die Summe der Quadrate der drei Kosinus Eins ergibt)

$$(26)\qquad \frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}\,.$$

Die Gleichungen (25) können daher auch in der Form geschrieben werden:

$$(27)\qquad \begin{cases} \cos\alpha = \pm\dfrac{n_1}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}} \\ \cos\beta = \pm\dfrac{n_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}} \\ \cos\gamma = \pm\dfrac{n_3}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}\,. \end{cases}$$

(In Fig. 1 wäre also für den Strahl TU auch die in bezug auf RS symmetrische Richtung möglich.) Wir ersehen demnach aus Gl. 26 und 27, daß jedem Zahlentripel n_1, n_2, n_3 eine Eigenschwingung von ganz bestimmter Wellenlänge und ganz bestimmter Richtung entspricht. Umgekehrt sind nur solche Schwingungen mög-

lich, für die die Werte von λ, α, β, γ den Gleichungen (26) und (27) für ganzzahlige Werte von n_1, n_2, n_3 genügen.

Aus dieser Erkenntnis können wir leicht eine wichtige Folgerung mittels einer einfachen geometrischen Konstruktion ziehen. Wir denken uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem konstruiert, das jedoch nur aus den positiven Halbachsen bestehe, also aus dem gesamten Raume nur einen Oktanten herausschneide. Nach dem in Fig. 2 für die Ebene wiedergegebenen Schema denken wir uns nun in dem Raumoktanten ein räumliches Punktgitter mit der Längeneinheit als Gitterkonstante konstruiert. Sämtliche Gitterpunkte haben dann ganzzahlige Koordinaten, und umgekehrt können wir diejenige Eigenschwingung, die nach Gl. 26 und Gl. 27 durch ein bestimmtes Tripel ganzer Zahlen gegeben ist, durch denjenigen Gitterpunkt repräsentieren, dessen Koordinaten jenen drei Zahlen gleich sind. Die Entfernung, die der betreffende Gitterpunkt von dem Koordinatenursprung hat, ist

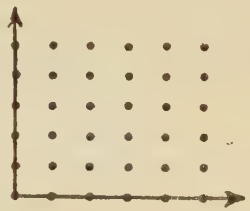

Fig. 2.

$$r = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} ,$$

also nach Gl. 26

$$r = \frac{2a}{\lambda}$$

oder

$$r = 2az , \tag{28}$$

wenn wir mit z die sogenannte Wellenzahl bezeichnen, die es angibt, wieviel Wellenlängen auf die Längeneinheit entfallen.

Diese Gitterkonstruktion gibt nun ohne weiteres die Antwort auf die Frage, wieviel Eigenschwingungen in dem Wellenzahlintervall von z bis $z + \Delta z$ möglich sind. Denn diese Zahl — wir wollen sie ΔZ nennen — ist gleich der Zahl der Gitterpunkte, die in dem Raume zwischen zwei Kugelflächen von den Radien $2az$ und $2a(z + \Delta z)$ enthalten sind. Durchschnittlich kommt je ein Gitterpunkt auf die Volumeinheit (weil der Abstand zweier benachbarter Gitterpunkte gleich der Längeneinheit gewählt wurde), und daher ist ΔZ einfach gleich dem achten Teile des Volumens der von den beiden Kugelflächen eingeschlossenen Kugelschale, also gleich

$$\frac{1}{8} 4 r_1^2 \pi (r_2 - r_1),$$

wobei

$$r_1 = 2az, \quad r_2 = 2a(z + \Delta z)$$

ist. Wir finden infolgedessen, wenn wir das Volumen des Würfels mit V bezeichnen,

$$\Delta Z = 4\pi V z^2 \Delta z. \tag{29}$$

Diese Formel, die hier nur für den einfachen Fall eines Würfels abgeleitet wurde, die aber ganz unabhängig von der Gestalt des Hohlraums gilt, wurde, wie schon erwähnt, zuerst von Lord Rayleigh und genauer später von Jeans gewonnen.

Wir wollen nun die Rayleigh-Jeanssche Formel, die sowohl für elektromagnetische als auch für elastische Wellen, also sowohl für Licht- als auch für Schallwellen erfüllt ist, auf die Materiewellen eines in dem Hohlraum eingeschlossenen Gases anwenden. Nach Gl. 19 bedeutet dann die Wellenzahl den Quotienten aus dem Impuls eines Materieteilchens und dem elementaren Wirkungs-

quantum, und daher stellt ΔZ die Zahl der möglichen Impulswerte (G) in dem Intervall von G bis $G + \Delta G$ dar, wenn wir z durch G/h ersetzen. Wir finden demnach

$$\Delta Z = \frac{4\pi V}{h^3} G^2 \Delta G . \tag{30}$$

Wir können also, indem wir G dem Produkt aus molekularer Geschwindigkeit (v) und molekularer Masse (m) gleichsetzen, ΔZ als Zahl der Geschwindigkeitswerte auffassen, die in einem Intervall von v bis $v + \Delta v$ möglich sind. Wir finden dann

$$\Delta Z = \frac{4\pi V m^3}{h^3} v^2 \Delta v . \tag{31}$$

Betrachten wir beispielsweise Heliumgas bei Zimmertemperatur, so haben wir für m/h ca. 1000 zu setzen, und für v ca. 10^5. Für ein Volumen eines Kubikzentimeters und ein Geschwindigkeitsintervall von 1 cm/sec ergibt dann die Gl. 31 allerdings eine Zahl von der Größenordnung 10^{20}, für einen Würfel von der Kantenlänge 10^{-6} cm aber nur mehr eine Zahl in der Größenordnung von hundert. Ebenso wie die periodischen Bewegungen in geschlossenen Bahnen, erweisen sich also auf Grund der Broglieschen Theorie auch die Translationsbewegungen der Molekeln eines in einem Behälter eingeschlossenen Gases als gequantelt. In der Tat ist die Vorstellung einer Quantelung der molekularen Zustände bereits im Jahre 1916 von Planck[1]) aufgestellt und von ihm mit Erfolg für verschiedene thermodynamische Berechnungen (wie z. B. für die Berechnung der sogenannten chemischen Konstante der Gase) verwendet worden. Diese Hypo-

[1]) M. Planck, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1916, S. 653.

these, die früher ganz unverständlich erschien, ergibt sich somit als eine notwendige Folge aus der Vorstellung der Materiewellen.

Der Gl. 31 kann man eine anschauliche Deutung geben, wenn man dem Gase einen „Impulsraum" derart zuordnet, daß in diesem jede Molekel durch einen „Impulspunkt" repräsentiert ist, dessen Koordinaten mit den Impulskomponenten der Molekel (mv_x, mv_y, mv_z) übereinstimmen. Der Abstand des Impulspunktes von dem Koordinatenursprung stellt dann den Betrag des Impulses (also die Größe mv) dar. Wenn wir daher in dem Impulsraum um den Koordinatenursprung zwei konzentrische Kugelflächen mit den Radien mv und $m(v + \Delta v)$ konstruieren, so enthält die von den beiden Kugelflächen eingeschlossene Kugelschale vom Volumen $4\pi m^3 v^2 \Delta v$ sämtliche Impulspunkte mit den Beträgen zwischen mv und $m(v + \Delta v)$. In dieser Schale kommen also nach Gl. 31 auf die Volumeinheit

$$s = \frac{V}{h^3}$$

Impulspunkte. Umgekehrt können wir uns den Impulsraum in Zellen von der Größe

$$\sigma = \frac{h^3}{V} \tag{32}$$

derart geteilt denken, daß innerhalb einer Zelle eine Unterscheidung verschiedener Impulswerte keinen Sinn mehr hat und somit innerhalb einer Zelle nur ein einziger Impuls- und somit auch nur ein einziger Geschwindigkeitswert möglich sind. Diese die Diskontinuität darstellenden Zellen sind um so größer, je kleiner das Volumen ist, in dem das Gas eingeschlossen ist.

Viertes Kapitel.

Der Zusammenhang zwischen Wellenmechanik und Relativitätstheorie.

Die Tatsache, daß DE BROGLIE bei der Aufstellung seiner Theorie von der LORENTZ-Transformation ausging, läßt einen engen Zusammenhang zwischen der Wellenmechanik und der Relativitätstheorie erkennen und legt die Vermutung nahe, daß vielleicht die fundamentalen Gesetze der relativistischen Mechanik aus der klassischen Mechanik und der geometrischen Wellenlehre mittels der Vorstellung von Materiewellen ableitbar sein könnten. Daß dies in der Tat möglich ist, ohne daß man den Materiewellen hierzu andere Eigenschaften zuschreiben muß als eine Zusammensetzung ihrer Energie aus PLANCKschen Energieelementen, hat der Verfasser dieser Schrift gezeigt[1]).

Zum Zwecke dieser Ableitung setzen wir lediglich voraus, daß die Materieteilchen die Energiezentren von Wellen bilden, deren Gruppengeschwindigkeiten sich somit als mechanische Geschwindigkeiten manifestieren. Aus einem Vergleich der beiden klassischen Prinzipe von MAUPERTUIS und FERMAT schließen wir sodann auf eine universelle Proportionalität zwischen der mechanischen Geschwindigkeit (v) und der reziproken Wellengeschwindigkeit ($1/u$); d. h. wir setzen das Produkt aus u und v gleich einer universellen Konstanten, die mit w^2 bezeichnet werde, also

$$u\,v = w^2, \tag{33}$$

[1]) A. HAAS, Physik. Zeitschr. 28, 1927, S. 632.

wobei v mit u durch denselben Zusammenhang verknüpft sein muß, wie in der Gl. 13 die Größe g mit u. Wir finden somit aus den Gleichungen (13) und (33)

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{w^2}\frac{d(v\nu)}{d\nu}$$

oder

$$w^2\, d\nu = v^2\, d\nu + \nu\, d\left(\frac{v^2}{2}\right);$$

und hierfür können wir, da w eine Konstante ist, auch schreiben

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{d(w^2 - v^2)}{w^2 - v^2}.$$

Indem wir diese Differentialgleichung integrieren, finden wir

$$ln\,\nu = ln\,\frac{1}{\sqrt{w^2 - v^2}} + ln\,C,$$

wobei C eine Integrationskonstante bedeutet, oder

$$\nu = \frac{C}{w\sqrt{1 - \frac{v^2}{w^2}}}. \tag{34}$$

Mit der bisher allein benutzten Hypothese der Existenz von Materiewellen verknüpfen wir nun die Plancksche $h\nu$-Hypothese, indem wir das Produkt aus der Frequenz und dem elementaren Wirkungsquantum gleich der Energie eines Materieteilchens setzen. Wir führen eine neue Konstante, die mit K bezeichnet werde, durch die Beziehung ein

$$K = \frac{h\,C}{w^3} \tag{35}$$

und finden dann für die Energie eines Materieteilchens:

$$E = \frac{K w^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{w^2}}}. \tag{36}$$

Um diese Formel diskutieren zu können, wollen wir zunächst eine kurze Zwischenbetrachtung auf der Grundlage der klassischen Mechanik einschalten. Wir denken uns die Geschwindigkeit eines Körpers von der Masse μ dadurch vermehrt, daß zu der vorhandenen Geschwindigkeit noch eine unendlich kleine Geschwindigkeit von der Größe dv in der Bewegungsrichtung hinzugefügt werde. Durch diesen „longitudinalen" Geschwindigkeitszuwachs erfährt die lebendige Kraft und damit die Energie eine Vermehrung um den Betrag $\mu v dv$. Denken wir uns andererseits eine Kraft P_1 in der Bewegungsrichtung angreifend, und ist b_1 die durch sie bewirkte Beschleunigung, so stimmt nach dem zweiten Newtonschen Bewegungsgesetz der Quotient P_1/b_1 mit μ überein, und wir können somit die Gleichung aufstellen

$$dE = \frac{P_1}{b_1} v\, dv. \tag{37}$$

Differentiieren wir die Gl. 36 nach v, so finden wir

$$\frac{dE}{dv} = \frac{K v}{\left(1 - \frac{v^2}{w^2}\right)^{\frac{3}{2}}}. \tag{38}$$

Andererseits ist nun nach dem zweiten Newtonschen Bewegungsgesetz der Vektor der Kraft gleich dem zeitlichen Differentialquotienten des Impulses. Wir denken uns sowohl Kraft als auch Impuls in je zwei Komponenten zerlegt, eine longitudinale in der Bewegungsrichtung und eine zu ihr in der Bewegungsebene senkrechte,

transversale. Indem wir die longitudinalen Komponenten durch den Index 1, die transversalen durch den Index 2 kennzeichnen, haben wir für die Kraftkomponenten die Beziehungen:

$$P_1 = \frac{d(m v_1)}{dt}, \qquad P_2 = \frac{d(m v_2)}{dt}.$$

Schließen wir bei der Differentiation nicht von vornherein willkürlich die Möglichkeit aus, daß die Masse sich mit der Zeit ändere, so finden wir, da v_2 verschwindet[1]) und v_1 mit dem Geschwindigkeitsbetrag v übereinstimmt,

$$\text{(39)} \qquad \begin{cases} P_1 = m\frac{dv}{dt} + v\frac{dm}{dt} \\ P_2 = m b_2 . \end{cases}$$

Schließlich ist nach einer bekannten elementaren Beziehung der Mechanik die Longitudinalkomponente der Beschleunigung gleich dem zeitlichen Differentialquotienten des Geschwindigkeitsbetrags, also

$$b_1 = \frac{dv}{dt}.$$

Dividieren wir daher die erste der Gleichungen (39) durch b_1, so finden wir nach Gl. 37 und 38

$$\text{(40)} \qquad \frac{K}{\left(1 - \frac{v^2}{w^2}\right)^{\frac{3}{2}}} = m + v\frac{dm}{dv}.$$

Als Lösung dieser Differentialgleichung erkennt man leicht den Ausdruck

$$\text{(41)} \qquad m = \frac{K}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{w^2}}}.$$

[1]) Denn die Geschwindigkeitsrichtung fällt ja mit der Bewegungsrichtung zusammen.

Denn dann wird

$$\frac{dm}{dv} = \frac{K\,\frac{v}{w^2}}{\left(1-\frac{v^2}{w^2}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{m\,\frac{v}{w^2}}{1-\frac{v^2}{w^2}}$$

und somit

$$m + v\frac{dm}{dv} = \frac{m}{1-\frac{v^2}{w^2}},$$

in Übereinstimmung mit Gl. 40 und Gl. 41.

Setzen wir in der Gl. 41 v gleich null, so finden wir

(42) $$m_0 = K;$$

die Konstante K hat also die Bedeutung der Ruhemasse. Andererseits wird in dem ausgezeichneten Sonderfall, daß u und v übereinstimmen, nach Gl. 33 v gleich w, und somit wird dann nach Gl. 41 die Masse unendlich, sofern die Ruhemasse von Null verschieden ist. Umgekehrt kann bei der Geschwindigkeit w nur dann die Masse und nach Gl. 36 auch die Energie endlich bleiben, wenn die Ruhemasse verschwindet. Aus diesem Grunde dürfen wir wohl w mit derjenigen Geschwindigkeit identifizieren, mit der sich die „imponderabeln", aber gleichwohl Impuls aufweisenden Lichtquanten fortbewegen. Indem wir also w gleich der Lichtgeschwindigkeit (c) setzen und Gl. 42 berücksichtigen, können wir die Gl. 41 in der Form schreiben:

(43) $$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$

Diese Gleichung stellt aber nichts anderes dar als die bekannte Massenformel der Relativitätstheorie,

derzufolge die Masse eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Wir erkennen auch aus der Gl. 43, daß die mechanische Geschwindigkeit eines Körpers, der eine von null verschiedene Ruhemasse besitzt, nie die Lichtgeschwindigkeit erreichen kann. Ein Vergleich der Gleichungen (37) und (38) ergibt (bei Berücksichtigung von Gl. 42) die bekannte relativistische Formel für die longitudinale Masse (den Quotienten P_1/b_1), nämlich

$$m_{\text{long}} = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}}}. \tag{44}$$

Hingegen folgt für die transversale Masse (P_2/b_2) aus der zweiten der Gleichungen (39) und aus Gl. 43:

$$m_{\text{trans}} = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}, \tag{45}$$

wiederum in Übereinstimmung mit der Relativitätstheorie. Endlich ergibt sich durch einen Vergleich der Gleichungen (36) und (41), weil w gleich c ist, die Formel

$$E = m c^2, \tag{46}$$

also der fundamentale relativitätstheoretische Satz von der trägen Masse der Energie.

Fünftes Kapitel.

Die Beugung der Materiewellen.

Die Theorie von DE BROGLIE führt mit Notwendigkeit zu der Folgerung, daß Bewegungen von Materieteilchen durch andere Materieteilchen gebeugt werden können. Wenn nämlich die Bahn eines Atoms oder einer Molekel oder eines freien Elektrons in einer so geringen Entfernung

an einem Bewegungshindernis vorbeiführt, daß diese Entfernung bereits von der Größenordnung der zugehörigen Broglieschen Welle ist, dann müßte offenbar eine Beugung der Materiewelle eintreten, und dadurch müßten Abweichungen der Bewegung von den klassischen Bewegungsgesetzen hervorgerufen werden. Zu dieser wichtigen Folgerung aus der Broglieschen Theorie sind zuerst Einstein[1]) und Elsasser[2]) gelangt. Aus der fundamentalen Beziehung, die die Broglie-sche Theorie für die Verknüpfung von Wellenlänge und Impuls liefert (Gl. 18), folgt, daß für ein Elektron, das mit einem Hundertstel der Lichtgeschwindigkeit bewegt ist, die zugehörige Wellenlänge etwa 10^{-8} cm beträgt und daß ungefähr ebenso groß auch die Wellenlänge eines Protons ist, das sich mit einer den Gasmolekeln bei Zimmertemperatur eigentümlichen Geschwindigkeit bewegt. In dem Verhältnis, in dem die Geschwindigkeit sinkt, wächst die Broglie-sche Wellenlänge und merkliche Beugungserscheinungen an Materiewellen sind daher vor allem bei langsamen Elektronen und bei sehr tiefen Temperaturen zu erwarten.

In der Tat hat bereits Einstein derart die merkwürdigen Abweichungen zu deuten gesucht, die auch die „idealen" Gase bei äußerst tiefen Temperaturen gegenüber ihren sonst gültigen Gesetzen zeigen. Diese Erscheinungen der sogenannten Gasentartung wurden von Einstein darauf zurückgeführt, daß bei dem Erreichen eines gewissen, sehr tiefen Temperaturbereiches die Wellenlängen der Materiewellen von der Größenordnung der

---

[1]) A. Einstein, Sitz.-Ber. Berliner Akad. d. Wiss., 1925, S. 9.

[2]) W. Elsasser, Naturwiss. **13**, 1925, S. 711.

molekularen Durchmesser werden. Mit dieser Auffassung stehen auch Versuche von GÜNTHER[1]) in Einklang, der auf Veranlassung von NERNST die Viskosität (die innere Reibung) von Wasserstoff bei sehr tiefen Temperaturen untersuchte und dabei ein plötzlich beschleunigt einsetzendes Sinken der Viskosität beim Erreichen eines kritischen Temperaturbereiches feststellte.

ELSASSER ergänzte die eben besprochenen Vorstellungen EINSTEINS, indem er auf die Wahrscheinlichkeit von Beugungseffekten bei Zusammenstößen zwischen freien Elektronen und Atomen hinwies. Der Durchgang von freien Elektronen durch Gase war schon früher von mehreren Experimentalphysikern, wie namentlich von RAMSAUER[2]), eingehend untersucht worden, und hierbei hatte RAMSAUER die rätselhafte Entdeckung gemacht, daß in einigen Edelgasen[3]) die freie Weglänge der Elektronen mit abnehmender Geschwindigkeit derart zunimmt, daß die langsamen Elektronen nahezu ungehindert durch die Atome hindurchzugehen scheinen. ELSASSER machte nun darauf aufmerksam, daß der mysteriöse „RAMSAUER-Effekt" offenbar auf eine Beugung der mit den Elektronen verknüpften Materiewellen zurückzuführen sei. Denn es zeige sich, daß langsame Elektronen an Atomen nach den Formeln gestreut würden, nach denen Lichtstrahlen, die in der Wellenlänge mit den betreffenden

---

[1]) P. GÜNTHER, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 1924, S. 626.

[2]) C. RAMSAUER, Ann. d. Phys. **72**, 1923, S. 345; vgl. auch den zusammenfassenden Bericht von R. MINKOWSKI und H. SPONER in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften", Bd. **3**, 1924.

[3]) In den chemisch passiven Edelgasen fehlt die Elektronenaffinität der Atome.

Materiewellen übereinstimmen, an kleinen Kugeln gestreut würden, deren Radien denen der Atome entsprechen.

Die Hypothese Elsassers fand später eine gute Bestätigung durch Versuche, die Dymond[1]) über die Streuung von Elektronen bei dem Durchgang durch Heliumgas anstellte. Dymond untersuchte es, wie die Zahl der in einer bestimmten Richtung gestreuten Elektronen von dem Streuungswinkel abhängt. Ist die Vorstellung Elsassers richtig, so muß natürlich die Intensität der gebeugten Materiewellen mit der Richtung variieren, und in ihrer Abhängigkeit von der Richtung Maxima und Minima aufweisen, in ähnlicher Weise, wie auf einem Schirm, auf den man gebeugtes Licht fallen läßt, helle und dunkle Streifen abwechseln. Wird aber für einen bestimmten Winkel die Intensität der Materiewellen ein Maximum, so muß für diesen Winkel wohl zugleich auch die meßbare Elektronenstreuung ein Maximum darstellen.

Dymond blendete nun bei seinen Versuchen aus Elektronen, die von einem glühenden Wolframdraht emittiert wurden, mittels zweier enger Spalte einen feinen Strahl ab und sandte diesen durch Heliumgas, das unter sehr geringem Druck (0,03 mm) gehalten wurde. Zwei weitere Spalte ermöglichten eine Isolierung der Streuelektronen in bestimmter Richtung. Der Wolframdraht und die beiden zuerst erwähnten Spalte konnten gedreht werden, wodurch es Dymond möglich wurde, den Streuwinkel beliebige Werte zwischen 0^0 und 90^0 annehmen zu lassen. In der Tat konnte Dymond für zwei bestimmte Winkel (deren Werte von der Spannung abhängen) ziemlich scharf ausgeprägte Maxima feststellen.

[1]) E. G. Dymond, Nature 118, 1926, S. 336.

Bereits im Jahre 1923 hatten DAVISSON und KUNSMAN[1]) Andeutungen analoger Erscheinungen auch bei der Reflexion langsamer Elektronen an Metalloberflächen wahrgenommen, und ELSASSER hatte zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß diese Versuchsergebnisse vielleicht als eine Stütze der BROGLIEschen Theorie angesehen werden könnten. Im Jahre 1927 stellte dann DAVISSON zusammen mit GERMER[2]) ähnliche Versuche an Kristallen an, und durch diese Experimente vermochte er in der Tat die bisher beste Bestätigung für die Hypothese der Materiewellen zu erbringen. DAVISSON und GERMER konnten nämlich zeigen, daß auf Kristalle auftreffende Elektronen in ganz ähnlicher Weise wie Röntgenstrahlen von den Kristallen gebeugt werden.

Sie richteten ein schmales Elektronenbündel senkrecht gegen eine kleine Scheibe, die aus einem Nickel-Ein-Kristall geschnitten war, und maßen mittels eines Galvanometers die Streuungsintensität der Elektronen in ihrer Abhängigkeit von der Richtung. Sie konnten in ganz bestimmten Richtungen scharf ausgeprägte Maxima feststellen, und sie fanden einen engen Zusammenhang zwischen diesen Richtungen und denjenigen, in denen Röntgenstrahlen von dem Kristall auf Grund der bekannten Gesetzmäßigkeiten zurückgeworfen würden[3]). Wenn man sich nämlich die bekannte Struktur des Nickelkristalls in einer zu dem primären Elektronen-

[1]) C. J. DAVISSON und C. H. KUNSMAN, Phys. Rev. 22, 1923, S. 243.

[2]) C. J. DAVISSON und L. H. GERMER, Nature 119, 1927, S 558. Ausführlicher Bericht in Physical Review 30, 1927, S. 705 und in BELL System Technical Journal 7, 1928, S. 1.

[3]) Aus auffallender kontinuierlicher Röntgenstrahlung sondert bekanntlich ein Kristall durch die Reflexion Strahlen von ganz bestimmten Wellenlängen aus.

strahl parallelen Richtung in einem Verhältnis zusammengezogen denkt, das zwischen 0,7 : 1 und 0,9 : 1 liegt, so zeigt es sich, daß mit den dann den Röntgenstrahlen entsprechenden Richtungen vollkommen die Maxima der Elektronenstreuung übereinstimmen. Berechnet man andererseits aus den Beugungserscheinungen die Wellenlängen der an dem Vorgang beteiligten Materiewellen, so findet man diese in der Tat (gemäß Gl. 18) gleich dem elementaren Wirkungsquantum, gebrochen durch das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit.

Die Versuche von Davisson und Germer fanden eine wichtige Ergänzung durch Experimente von G. P. Thomson[1]), der rasch bewegte Elektronen von 20000 bis 30000 Volt, also von einer Wellenlänge von etwa 10^{-9} cm, auf sehr dünne Folien von Gold und anderen Metallen fallen ließ. Er erhielt in der Tat dieselben Erscheinungen, wie sie schon viel früher Debye und Scherrer beobachtet hatten, als sie Röntgenstrahlen auf Folien auftreffen ließen. Auf einer hinter der Folie aufgestellten photographischen Platte bildeten sich auch bei den Thomsonschen Versuchen die charakteristischen Debye-Scherrerschen Beugungsringe aus. Aus ihnen vermochte Thomson für die Metallfolien Gitterkonstanten zu berechnen, für die er ganz dieselben Werte erhielt, wie sie auf Grund der Röntgenstrahlaufnahmen bereits bekannt waren.

Im Gegensatze zu Thomson, dessen Elektronenstrahlen sehr harten Röntgenstrahlen entsprechen, erzielte Rupp[2]) sehr schöne Beugungserscheinungen mit langsamen Elektronen, die er durch äußerst dünne Folien hindurchsandte. Er benutzte bei seinen Untersuchungen die Ent-

[1]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **117** (A), 1928, S. 600.
[2]) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 1928, S. 981.

deckung Coles[1]), daß langsame Elektronen (von ungefähr 150—320 Volt) die gewöhnliche photographische Platte zu schwärzen vermögen[2]), andererseits eine merkwürdige Entdeckung Beckers[3]), der eine selektive Elektronendurchlässigkeit von Folien für bestimmte Geschwindigkeitsgebiete festgestellt hatte. Schließlich ist es Rupp auch gelungen[4]), an optischen Gittern Elektronenbeugungen hervorzurufen; er vermochte sogar aus ihnen die Broglieschen Wellenlängen mit einer Genauigkeit von 5% zu berechnen.

Sechstes Kapitel.

Die Theorie von Schrödinger.

Durch die Ideen de Broglies erscheint ein enger Zusammenhang zwischen den mechanischen Vorgängen und den allgemeinen, für die Wellenausbreitung geltenden Prinzipen hergestellt, die ihre klarste Formulierung in der Optik gefunden haben. Die Grundgleichungen der traditionellen Mechanik wurden durch de Broglie auf das Fermatsche Prinzip zurückgeführt, das in seiner speziellen Anwendung auf optisch homogene Medien die geradlinige Ausbreitung des Lichtes postuliert[5]). Es ist ja aber bekannt, daß die

[1]) K. Cole, Phys. Rev. **28**, 1926, S. 781.

[2]) Die Empfindlichkeit der Platte für die Einwirkung der Elektronen kann durch Sensibilisierung mit Öl bedeutend gesteigert werden.

[3]) A. Becker, Ann. d. Phys. **84**, 1927, S. 778.

[4]) E. Rupp, Naturwiss. **16**, 1928, S. 656.

[5]) Wird in Gl. 1 die Wellengeschwindigkeit als konstant angenommen, so besagt die Gleichung, daß der gesamte Weg des Strahls ein Minimum werden muß, also eine Gerade, da diese die kürzeste Verbindung zwischen zwei Punkten darstellt.

Behauptung einer geradlinigen Ausbreitung des Lichtes auch in homogenen Medien keineswegs exakt ist. Eine solche Behauptung trifft nur angenähert zu, steht aber in Widerspruch zu den an dem Lichte tatsächlich beobachteten Beugungserscheinungen. Nur solange sind die Behauptung und mit ihr das Fermatsche Prinzip richtig, als sie auf Bereiche angewendet werden, die groß sind im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes.

Sonst muß die Ausbreitung des Lichtes auf ein Prinzip zurückgeführt werden, das bereits in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts von Huygens aufgestellt wurde und das nach ihm gewöhnlich als Huygenssches Prinzip bezeichnet wird. Es besagt im wesentlichen, daß ein jeder Punkt, der von einer Lichtwelle erreicht wird, selbst wieder der Ausgangspunkt neuer Elementarwellen wird, die von ihm nach allen Richtungen mit derselben Geschwindigkeit wie die Hauptwellen ausgehen.

Das Huygenssche Prinzip findet einen exakten mathematischen Ausdruck in einer verhältnismäßig einfachen Differentialgleichung, die die sogenannte Laplacesche Ableitung einer physikalischen Größe mit ihrem zweiten zeitlichen Differentialquotienten verknüpft. Unter der Laplaceschen Ableitung, die gewöhnlich mit dem Symbol Δ bezeichnet wird[1]), versteht man die von dem benutzten Koordinatensystem unabhängige Summe der zweiten partiellen räumlichen Differentialquotienten, also

$$\Delta S = \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}. \tag{47}$$

[1]) Häufig wird auch statt des Symbols Δ das Symbol $\nabla^2 S$ gebraucht.

Wenn nun im besonderen die physikalische Größe S die Eigentümlichkeit aufweist, daß ihre Laplacesche Ableitung ihrem zweiten zeitlichen Differentialquotienten proportional ist, wenn also

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \varkappa \Delta S \tag{48}$$

ist, dann folgt, wie in der theoretischen Physik in bekannter Weise gezeigt wird[1]), aus dieser Differentialgleichung stets die Möglichkeit einer wellenförmigen Ausbreitung der Größe S, die mit einer Wellengeschwindigkeit

$$u = \sqrt{\varkappa} \tag{49}$$

vor sich geht. Darüber hinaus folgt aber aus der Gl. 48 auch (wie in der theoretischen Physik gezeigt wird), daß ein jeder Punkt, in dem durch die Wellen eine Erregung stattfindet, selbst wieder der Ausgangspunkt von Elementarwellen wird, die mit der gleichen Geschwindigkeit u fortschreiten und in einem homogenen Medium Kugelwellen darstellen.

Von der Zeit hängt nun die Phase, ganz gleichgültig, ob es sich um ebene Wellen oder Kugelwellen handelt, nach Gl. 6 mittels der einfachen Beziehung ab

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 2\pi\nu .$$

Sind daher im besonderen die Schwingungen reine Sinusschwingungen, so wird, weil dann S gleich dem Produkte aus der Amplitude und dem Sinus der Phase wird und die zweimalige Differentiation des Sinus wiederum

[1]) Vgl. z. B. des Verfassers „Einführung in die theoretische Physik", 3. und 4. Auflage (de Gruyter, Berlin, 1923—24), Erster Band, § 43.

den Sinus, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, ergibt,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = A\,\frac{\partial^2(\sin\varphi)}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2 A\sin\varphi = -4\pi^2\nu^2 S\,.$$

Auf Grund dieser Beziehung und der Gl. 49 kann somit die Gl. 48 in der Anwendung auf Sinuswellen auch in der Form geschrieben werden:

$$\Delta S + \frac{4\pi^2\nu^2}{u^2} S = 0\,. \tag{50}$$

Es war nun Schrödingers geniale Idee, eine Verallgemeinerung der Mechanik zu versuchen, die dem Übergang von dem Fermatschen zum Huygensschen Prinzip, also von der geometrischen Strahlenoptik zu der physikalischen Wellenoptik analog sein soll. Ein solcher Übergang wird ja in der Tat durch die in dem letzten Kapitel besprochenen Phänomene nahegelegt, die auf eine Beugung von Materiewellen hinweisen. Besonders einfach gestaltet sich dieser Übergang bei der Betrachtung eines einzelnen Teilchens, weil dann auf Grund der De Brogliescheu Beziehung zwischen Wellenlänge und Impuls (Gl. 20)

$$\frac{\nu^2}{u^2} = \frac{m^2 v^2}{h^2} \tag{51}$$

wird. Andererseits ist die lebendige Kraft ($^1/_2 m v^2$) gleich dem Unterschied zwischen der Gesamtenergie (E) und der potentiellen Energie (V). Daher kann auf Grund der Gl. 51 die Gl. 50 auch in der Form geschrieben werden:

$$\Delta S + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V) S = 0\,. \tag{52}$$

Diese Differentialgleichung stellt die Grundlage der Schrödingerschen Mechanik dar.

Aus der Theorie der Differentialgleichungen ist es nun schon lange bekannt, daß die Möglichkeit, für eine Differentialgleichung eine überall eindeutige, endliche und stetige Lösung zu finden, nur bei bestimmten Werten der in der Gleichung vorkommenden Parameter besteht. Die besonderen Werte, für die diese Möglichkeit vorhanden ist, werden als die Eigenwerte der Differentialgleichung bezeichnet, die ihnen entsprechenden Lösungen als die Eigenfunktionen. In der SCHRÖDINGERschen Gleichung erscheint nun als konstanter Parameter die Gesamtenergie E, während die potentielle Energie natürlich von den Koordinaten abhängt. Die Eigenwerte, die die SCHRÖDINGERsche Gleichung in einem speziellen Falle besitzt, bedeuten also ganz bestimmte, diskrete Werte der Energie. Das physikalische Problem der Quantelung der Energie erscheint so durch SCHRÖDINGER auf ein rein mathematisches Problem zurückgeführt, nämlich auf das für alle wichtigeren Fälle längst gelöste Problem der Eigenwerte von Differentialgleichungen.

Das mathematische Eigenwertproblem möge kurz (und ohne Eingehen auf feinere Einzelheiten) an zwei einfachen Beispielen erörtert werden, die für die späteren Erörterungen von Bedeutung sind. Wir betrachten zunächst die Funktion

$$y = e^{-\frac{x^2}{2}} \tag{53}$$

und bilden von dieser Funktion den ersten und den zweiten Differentialquotienten nach x; sie mögen mit y' und y'' bezeichnet werden. Wir finden dann

$$y' = -x\,y$$

und durch abermalige Differentiation

$$y'' = -y - x\,y'$$

oder auf Grund der vorletzten Gleichung

$$y'' = y(-1 + x^2).$$

Betrachten wir also die Differentialgleichung

$$\frac{d^2y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0, \tag{54}$$

so sehen wir, daß diese Gleichung eine Lösung von der Form der Gl. 53 besitzt, sofern der Parameter a den Wert Eins annimmt. Die Zahl Eins stellt demnach einen Eigenwert der Differentialgleichung dar.

Zu einem anderen Eigenwerte werden wir geführt, wenn wir

$$y = 2xe^{-\frac{x^2}{2}} \tag{55}$$

setzen. Wir finden dann

$$y' = 2e^{-\frac{x^2}{2}} + 2xe^{-\frac{x^2}{2}}(-x) = 2e^{-\frac{x^2}{2}}(1 - x^2).$$

Hieraus folgt durch abermalige Differentiation

$$y'' = 2e^{-\frac{x^2}{2}}(1 - x^2)(-x) + 2e^{-\frac{x^2}{2}}(-2x);$$

also nach Gl. 55

$$y'' = y(-3 + x^2).$$

Auch der Wert $a = 3$ stellt demnach für die Differentialgleichung (54) einen Eigenwert dar, dem als Lösung die Gl. 55 entspricht.

Die nächsthöheren Lösungen sind, wie hier nur kurz angegeben sei, wovon sich aber der Leser leicht durch Nachrechnen überzeugen kann, in der Form darstellbar

$$y = He^{-\frac{x^2}{2}},$$

wobei die Größe H, die für die Eigenwerte 1 und 3 gleich 1, bzw. gleich $2x$ ist, die folgenden Werte besitzt:

$$H = 4x^2 - 2 \qquad \text{für } a = 5;$$
$$H = 8x^3 - 12x \qquad \text{für } a = 7;$$
$$H = 16x^4 - 48x^2 + 12 \qquad \text{für } a = 9 \text{ usw.}$$

Die fünf hier angegebenen Werte für H sind die fünf niedrigsten unter den sogenannten HERMITEschen Polynomen, die nach einer einfachen Formel gebildet werden können[1]). Die mit $e^{-\frac{x^2}{2}}$ multiplizierten HERMITEschen Polynome stellen die Lösungen der Differentialgleichung (54) dar, während die ungeraden ganzen Zahlen die Eigenwerte bilden. Bezüglich des komplizierten Beweises dafür, daß die Differentialgleichung neben den mit $e^{-\frac{x^2}{2}}$ multiplizierten HERMITEschen Polynomen keine weiteren Lösungen besitzt, muß allerdings auf die einschlägigen mathematischen Werke verwiesen werden[2]).

Als ein weiteres Beispiel mögen kurz die sogenannten Kugelfunktionen betrachtet werden. Zu der Differentialgleichung dieser Funktionen werden wir geführt, wenn wir die LAPLACEsche Ableitung von den rechtwinkligen Koordinaten auf räumliche Polarkoordi-

---

[1]) Das HERMITEsche Polynom, das dem Eigenwerte $a = 2n + 1$ entspricht, hat die Form

$$H = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2}(2x)^{n-4} - + \cdots$$

Die Reihe hört vor dem Gliede auf, für das zum ersten Male einer der Faktoren gleich null wird.

[2]) Vgl. z. B. R. COURANT und D. HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, Bd. I, Berlin (Springer) 1924, S. 261.

naten umformen. Als solche dienen bekanntlich die Entfernung (r) von einem festen Punkte und zwei Winkel, die, wenn wir an die Erdkugel denken, der geographischen Länge und dem Komplement der geographischen Breite entsprechen. Die Umformung führt zu einem Ausdruck, der in dem besonderen Falle, daß r als konstant angesehen und gleich Eins gesetzt wird, mit dem Symbole Δ^* bezeichnet werde[1]).

Die Differentialgleichung der Kugelfunktionen lautet dann

$$\Delta^* \psi + a\psi = 0\,, \tag{56}$$

und aus der Theorie der Kugelfunktionen folgt[2]), worauf hier nicht näher eingegangen werde, daß diese Differentialgleichung nur dann eine von Null verschiedene Lösung, die auf der ganzen Kugelfläche (mit ihren ersten Ableitungen) endlich und stetig ist, besitzt, wenn die Beziehung

$$a = n(n+1) \tag{57}$$

durch einen ganzzahligen Wert von n erfüllt ist. Die Zahlen

2, 6, 12, 20, 30, 42, 56 usw.

stellen also die Eigenwerte der Differentialgleichung (56) dar.

---

[1]) Es ist, wenn φ der geographischen Breite und ϑ dem Polabstand entspricht,

$$\Delta^* \psi = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}.$$

[2]) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Bd. I, S. 264—266 und 422.

Siebentes Kapitel.

Beispiele zur Eigenwertmechanik.

Die Schrödingersche Methode, die die Quantisierungsprobleme auf Eigenwertfragen zurückführt, möge zunächst an dem einfachen Beispiel des Oszillators dargelegt werden. Unter einem Oszillator versteht man ein um eine feste Ruhelage schwingendes Teilchen, z. B. ein Elektron. Man bezeichnet im besonderen den Oszillator als linear, wenn die Schwingungen in einer Geraden erfolgen, und als harmonisch, wenn die Schwingung eine reine Sinusschwingung ist. Von der Betrachtung des linearen, harmonischen Oszillators hat die Quantentheorie im Jahre 1900 ihren Ausgang genommen, und durch etwa ein Vierteljahrhundert hat die theoretische Physik an dem damals von Planck gewonnenen Ergebnis festgehalten, daß die Energie eines solchen Oszillators stets ein ganzzahliges Vielfaches des Produktes aus der Frequenz und dem elementaren Wirkungsquantum sein müsse. Von diesem Resultat weicht indessen dasjenige ab, zu dem Schrödingers Theorie führt.

Wählen wir die Ruhelage des Oszillators als Koordinatenursprung und machen wir die Gerade, in der die Schwingungen erfolgen, zur x-Achse, so gilt natürlich die Beziehung

$$x = A \sin(2\pi \nu t),$$

wobei A die Amplitude bedeutet. Die Geschwindigkeit ergibt sich als zeitlicher Differentialquotient der Entfernung x zu

$$v = A \cdot 2\pi \nu \cos(2\pi \nu t).$$

Daher wird die lebendige Kraft als das halbe Produkt aus Masse und Geschwindigkeitsquadrat

$$L = 2 A^2 \pi^2 \nu^2 m \cos^2(2\pi \nu t).$$

Aus dieser Formel erhalten wir die Energie E, indem wir den Kosinus gleich Eins setzen; denn bei dem Passieren der Ruhelage verschwindet die potentielle Energie, so daß der größte für die kinetische Energie mögliche Wert die Gesamtenergie darstellt. Da die Summe der Quadrate des Sinus und Kosinus Eins ist, erhalten wir somit den Ausdruck für die potentielle Energie V, indem wir in der letzten Gleichung den Kosinus durch den Sinus ersetzen, und dies ergibt (unter Benutzung der drittletzten Gleichung)

$$V = 2\pi^2 \nu^2 m x^2.$$

Für den betrachteten Sonderfall des linearen, harmonischen Oszillators nimmt also die Schrödingersche Differentialgleichung (da sich die Laplacesche Ableitung ΔS auf die zweite Ableitung nach x reduziert) die Form an:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - 2\pi^2 \nu^2 m x^2) S = 0.$$

Wir setzen nun zur Abkürzung

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \alpha$$

und

$$\frac{4\pi^2 m \nu}{h} = \beta.$$

Ferner führen wir eine neue Variable ξ durch die Definition

$$\xi = x\sqrt{\beta}$$

ein. Dann wird

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = \beta \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}$$

und

$$x^2 = \frac{\xi^2}{\beta}.$$

Dividieren wir die Differentialgleichung durch β, so erhalten wir somit die Formel

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right) S = 0 .$$

Die Eigenwerte dieser Gleichung sind nach dem in dem vorherigen Kapitel Gesagten durch die für ganzzahlige Werte von n geltende Beziehung bestimmt:

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1 .$$

Hieraus folgt nach den Gleichungen, die die Abkürzungen α und β definieren,

$$E = (2n + 1)\frac{h\nu}{2} . \tag{58}$$

In der Schrödingerschen Mechanik erweist sich demnach die Energie eines linearen, harmonischen Oszillators als ungerades Vielfaches eines halben Energieelementes, also gleich

$$\frac{h\nu}{2}, \quad \frac{3h\nu}{2}, \quad \frac{5h\nu}{2} \text{ usw.}$$

Dieses Resultat weicht von dem der früheren Quantentheorie ab, die die Energie stets einem ganzzahligen Vielfachen eines ganzen Energieelementes (d. h. gleich 0, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ usf.) gefunden hatte. Im Gegensatze zu der älteren Theorie folgt aus der Schrödingerschen, daß der niedrigste Energiewert, den der Oszillator annehmen kann, von Null verschieden ist. Die theoretische Physik führt nun den Wärmeinhalt fester Körper im wesentlichen auf Schwingungen zurück, die die Atome des festen Körpers um ihre Ruhelagen ausführen; die Energie dieser Oszillationen soll es sein, die sich als Wärme offenbart. Verschiedene Unstimmigkeiten

zwischen der älteren Quantentheorie und gewissen Erscheinungen, die bei äußerst tiefen Temperaturen beobachtet werden, hatten schon vor SCHRÖDINGER einige Physiker, wie vor allem NERNST, zu der Hypothese der sogenannten Nullpunktsenergie geführt. Nach dieser Hypothese soll auch bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur, bei dem nach der früheren Theorie die Oszillationsenergie völlig verschwinden müßte, jeder Oszillator die Energie $h\nu/2$ besitzen. Diese Annahme, die früher erzwungen erschien, ergibt sich als natürliche Folge aus den Grundlagen der SCHRÖDINGERschen Mechanik.

Neben dem Oszillator möge als ein zweites Beispiel für die Anwendung der SCHRÖDINGERschen Mechanik noch der sogenannte Rotator betrachtet werden, der ebenfalls schon von der älteren Quantentheorie eingehend behandelt worden war. Unter einem Rotator versteht man ein Teilchen, das sich in konstanter Entfernung um ein festes Zentrum bewegt. Ist die Bewegung an eine bestimmte Ebene gebunden, erfolgt sie also in einem Kreise, so spricht man von einem Rotator mit fester Achse. Erfolgt hingegen die Bewegung ohne eine solche Bindung, also in einer Kugelfläche, so spricht man von einem Rotator mit freier Achse. Ein solcher möge im folgenden betrachtet werden.

Ist die feste Entfernung gleich der Längeneinheit, so können wir in der SCHRÖDINGERschen Differentialgleichung die LAPLACEsche Ableitung durch das in dem vorhergehenden Kapitel gebrauchte Symbol Δ^* ersetzen. Sonst ist natürlich, weil die LAPLACEsche Ableitung die Quadrate der Differentiale der Koordinaten in den Nennern enthält, noch durch r^2 zu dividieren, wenn r die feste Entfernung bedeutet. Es ist also statt ΔS dann $\Delta^* S/r^2$

zu schreiben. Die potentielle und somit auch die kinetische Energie sind im Falle des Rotators konstant. Bezeichnen wir also die kinetische Energie mit L, so kann die Schrödingersche Gleichung (nach Multiplikation mit r^2) in der Form geschrieben werden:

$$\Delta^* S + \frac{8\pi^2 m}{h^2} r^2 L S = 0 . \tag{59}$$

Nach dem in dem vorhergehenden Kapitel über die Differentialgleichung der Kugelfunktionen (Gl. 56) Gesagten wissen wir nun aber, daß die letzte Gleichung eine Lösung nur dann besitzt, wenn für einen ganzzahligen Wert von n

$$\frac{8\pi^2 m r^2 L}{h^2} = n(n+1) \tag{60}$$

ist.

In diese Gleichung können wir zweckmäßig den Drehimpuls (U) einführen, der nach seiner bekannten Definition durch das Produkt aus Masse, Geschwindigkeit und Kugelradius gegeben ist. Es ist also

$$U = m v r ,$$

und da andererseits die kinetische Energie gleich $^1/_2 m v^2$ ist, ist somit

$$m r^2 L = \frac{1}{2} U^2 .$$

Es muß also nach Gl. 60

$$\frac{4\pi^2 U^2}{h^2} = n(n+1)$$

oder

$$U = \frac{h}{2\pi} \sqrt{n(n+1)} \tag{61}$$

sein. Auch bei dem Rotator weicht das Ergebnis der Schrödingerschen Theorie von dem der älteren Quantentheorie ab. Diese hatte für den Drehimpuls den Wert $nh/2\pi$ geliefert, also für das Verhältnis $2\pi U/h$ die Zahlen 0, 1, 2, 3, 4 usw. Die Schrödingersche Theorie ergibt hingegen für dieses Verhältnis im allgemeinen nicht ganze Zahlen, sondern die Werte

0; 1,4142; 2,4495; 3,4641; 4,4721 usw.

Auch in dem Falle des Rotators erzielt die Schrödingersche Mechanik eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung als die frühere Theorie (namentlich bei der Deutung der sogenannten Bandenspektren). Im wesentlichen bedeutet die Abweichung wiederum die Einführung halber Quantenzahlen[1]). Denn wegen der Konstanz der potentiellen Energie ist nach der vorhin abgeleiteten Formel der Unterschied zweier beliebiger Energiewerte durch den Ausdruck gegeben:

$$E_1 - E_2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2}\left[n_1(n_1+1) - n_2(n_2+1)\right].$$

Andererseits besteht aber die Identität

$$n(n+1) = \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}.$$

Daher ist tätsächlich

$$E_1 - E_2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2}\left[\left(n_1+\frac{1}{2}\right)^2 - \left(n_2+\frac{1}{2}\right)^2\right].$$

Sehr bemerkenswert ist das Ergebnis, zu dem die Eigenwertmechanik in ihrer Anwendung auf das Wasser-

[1]) Diese waren in der Tat schon früher in der Theorie der Bandenspektren benutzt worden; doch hatte eine befriedigende theoretische Begründung gefehlt.

stoffatom führt. Da ein solches aus einem Proton und einem um dieses umlaufenden Elektron besteht, so wird die potentielle Energie

$$V = -\frac{e^2}{r},$$

wobei e das elektrische Elementarquantum und r den Abstand zwischen Proton und Elektron bedeuten. Die Schrödingersche Differentialgleichung nimmt somit für das Wasserstoffatom die Form an

$$\Delta S + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) S = 0. \tag{62}$$

Die Auffindung der Eigenwerte dieser Differentialgleichung ist allerdings recht kompliziert, so daß diesbezüglich auf Schrödingers eigene Ableitung[1]) verwiesen werden muß. Wie Schrödinger fand, sind einerseits sämtliche positive Zahlen Eigenwerte der Differentialgleichung, hingegen nur bestimmte, diskrete negative. Die Energie E kann alle beliebigen positiven Werte annehmen, hingegen nur solche negative, die der Gleichung

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \tag{63}$$

für ganzzahlige Werte von n genügen.

Die durch die Gl. 63 bestimmten Energiewerte des Wasserstoffatoms stimmen vollkommen mit denjenigen überein, die bereits Bohr im Jahre 1913 abgeleitet hatte und die sich, wie die Formel erkennen läßt, umgekehrt wie die Quadrate der Hauptquantenzahlen (n) verhalten. Mit diesen Bohrschen Werten sind andererseits, wie schon erwähnt wurde, auch diejenigen

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 1926, S. 361.

identisch, die sich aus der ursprünglichen DE BROGLIEschen Vorstellung der Materiewellen ergeben, wenn diese Vorstellung auf periodische Bewegungen in geschlossenen Bahnen angewendet wird. Im Gegensatz zu den Elektronenbewegungen, für die die Energie negativ ist, sind diejenigen mit positiven Energiewerten nicht gequantelt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten der früheren Quantentheorie, die einerseits ausgezeichnete Ellipsenbahnen (im speziellen also Kreisbahnen) postuliert hatte, hingegen keinerlei quantentheoretische Beschränkungen für die offenen Hyperbelbahnen angenommen hatte, die Elektronen um den Kern beschreiben, wenn sie von außen her dem Kerne nahekommen und sich dann wiederum von ihm entfernen[1]).

Eine wichtige Anwendung läßt die SCHRÖDINGERsche Differentialgleichung in ihrer einfachsten Form (Gl. 52) auch für den Fall zu, daß die Bewegung eines Elektrons durch verhältnismäßig schwache äußere Einflüsse, wie beispielsweise durch ein äußeres elektrisches Feld, gestört ist. Aus der Theorie der Differentialgleichungen folgt nämlich, daß die Eigengrößen der Gleichung, d. h. ihre Eigenwerte und ihre Eigenfunktionen (die zugehörigen Lösungen), infolge der vorhandenen Stetigkeit in nur wenig verschiedene Größen übergehen, wenn in der

[1]) Jeder Entfernung von dem Kerne entspricht eine ganz bestimmte kritische Geschwindigkeit des Elektrons, für die die Bahn parabolisch ist, während bei kleinerer Geschwindigkeit die Bewegung elliptisch, bei größerer hyperbolisch wird, in Übereinstimmung mit bekannten Sätzen der Himmelsmechanik, die ja auch hyperbolische Bahnen bei Kometen annimmt. Die kritische Geschwindigkeit des Elektrons ist ebenso wie die eines Kometen durch die Quadratwurzel aus der doppelten, durch die Masse dividierten potentiellen Energie bestimmt.

Differentialgleichung noch ein hinreichend kleines Störungsglied hinzugefügt wird. Diese Tatsache ermöglicht es, aus den bekannten Eigengrößen der ursprünglichen Gleichung die Änderungen zu berechnen, die diese Eigengrößen durch das Hinzukommen des Störungsgliedes erfahren. Ist etwa a_k ein Eigenwert der „ungestörten" Gleichung, so kann derart die Größe α_k ermittelt werden, um die der entsprechende Eigenwert der „gestörten" Gleichung von a_k abweicht.

Wenn nun die Differentialgleichung mehrere, voneinander unabhängige Veränderliche enthält, wie dies z. B. bei der Schrödingerschen Differentialgleichung (von Sonderfällen abgesehen) der Fall ist, so entsprechen einem einzigen Eigenwerte im allgemeinen mehrere Lösungen, mit anderen Worten mehrere Eigenfunktionen. Ist deren Zahl s, so spricht man von einem s-fachen Eigenwert, oder man kann auch sagen, daß s Eigenwerte zusammenfallen. Das bedeutungsvolle Ergebnis einer mathematischen Überlegung ist nun, daß für zusammenfallende Eigenwerte keineswegs im Falle einer Störung auch die zugehörigen Größen α_k zusammenfallen müssen, weil ja diese auch von den Eigenfunktionen abhängen, die eben verschieden sind. An die Stelle eines mehrfachen Eigenwertes kann somit bei einer Störung eine Gruppe von verschiedenen Eigenwerten treten, die untereinander und zu dem ursprünglichen Eigenwerte benachbart sind. Dieser wird, wie man sagt, aufgespalten, entweder vollständig, nämlich in s Komponenten, oder teilweise.

Die exakte Durchführung dieser Überlegung und ihre Anwendung auf die Bewegung eines Elektrons in einem elektrischen Felde führten Schrödinger zu einer Formel, die sich mit einer schon im Jahre 1916 von Epstein auf-

gestellten deckt. Diese Formel beschreibt in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund die Aufspaltung der Energiewerte und damit auch der Spektrallinien in einem elektrischen Felde; sie gibt den sogenannten STARK-Effekt wieder. Für die Energieänderung im elektrischen Felde ergibt sich nämlich die Formel

$$\Delta E = \frac{3}{8\pi^2}\frac{h^2 F}{m e} n(k_2 - k_1), \tag{64}$$

wobei F die Feldstärke, n die „Hauptquantenzahl" und k_1 und k_2 zwei weitere, ebenfalls ganze Quantenzahlen bedeuten, die entweder positiv oder null sein können und deren Summe zumindest um Eins kleiner als die Hauptquantenzahl sein muß.

Die bisher behandelten Probleme betreffen durchweg ein einzelnes Elektron. Für die Betrachtung von Vorgängen, an denen mehr als ein Materieteilchen beteiligt sind, für das sogenannte Mehrelektronenproblem, nimmt die SCHRÖDINGERsche Gleichung eine allgemeinere Form an. Bezeichnen wir mit dem Symbol Δ_1 die Summe der zweiten partiellen Differentialquotienten nach den Koordinaten des ersten Teilchens und mit m_1 dessen Masse usw., so lautet die verallgemeinerte SCHRÖDINGERsche Gleichung, wie näher in einem späteren Kapitel (s. Gl. 120) begründet werden soll,

$$\frac{1}{m_1}\Delta_1 S + \frac{1}{m_2}\Delta_2 S + \cdots + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)S = 0. \tag{65}$$

Es ist indessen zu beachten, daß diese Gleichung keine eigentliche Wellengleichung im üblichen Sinne mehr darstellt. Der durch sie beschriebene Vorgang kann als eine „Welle" nur in einem $3n$-dimensionalen sogenannten

Konfigurationsraume aufgefaßt werden, wenn n die Zahl der beteiligten Teilchen ist und die Koordinaten die Bedeutung von Strecken haben, die noch mit der Quadratwurzel aus der Masse des betreffenden Teilchens multipliziert sind[1]). Hinsichtlich des Feldskalars (S) nahm SCHRÖDINGER selbst an, daß er ein Maß für die mittlere elektrische Ladungsdichte darstelle und daß es eben die periodischen Änderungen der mittleren Ladungsdichte seien, die die Strahlung im Sinne der klassischen Theorie hervorrufen[2]).

Achtes Kapitel.

Die Quantenmechanik von Heisenberg.

Die auf DE BROGLIES Ideen aufgebaute Theorie von SCHRÖDINGER stellt nicht den einzigen Versuch einer Neubegründung der Atommechanik dar. Um einige Monate älter ist die von HEISENBERG begründete Quantenmechanik, die indessen, wie später SCHRÖDINGER zu zeigen vermochte, in einem engen Zusammenhang mit seiner eigenen Theorie steht. Es ist dies um so merkwürdiger, als das Ziel, das sich HEISENBERG bei der Aufstellung seiner Theorie setzte, völlig verschieden von den Zielen war, die DE BROGLIE und SCHRÖDINGER vorschwebten. Während diese beiden Forscher bestrebt waren, das atomare Geschehen mittels der Methoden der klassischen

[1]) Die Komplikation der Koordinaten, die die Dimension Länge mal Quadratwurzel aus der Masse haben, ist allerdings dann vermeidbar, wenn alle beteiligten Teilchen die gleiche Masse haben.

[2]) Wegen der statistischen Deutung des SCHRÖDINGERschen Feldskalars vgl. das elfte Kapitel.

Physik zu erklären und die Kluft zu überbrücken, die die „quantisierte" Atomphysik von der klassischen Physik trennte, ging HEISENBERG von der entgegengesetzten Auffassung aus: daß nämlich nur ein endgültiger Verzicht auf die hergebrachten klassischen Vorstellungen ein wirkliches Verständnis der atomaren Gesetzmäßigkeiten erschließen könne. HEISENBERGS Überzeugung war es, daß in der Atomphysik jeder Versuch einer Anschaulichkeit als sinnlos und zwecklos von vornherein vermieden werden müsse und daß vor allem aus der Atomtheorie diejenigen Größen ausgemerzt werden müßten, die einer direkten Beobachtung nicht zugänglich sind.

An die Stelle der früheren Quantentheorie, welcher durch die Erfahrung nicht kontrollierbare Vorstellungen von Elektronenbahnen zugrunde gelegen waren, suchte darum HEISENBERG eine neue Quantenmechanik zu setzen, die lediglich Relationen zwischen beobachtbaren atomphysikalischen Größen enthalten sollte. Als solche sah HEISENBERG nur die Frequenzen und Intensitäten der für die Atome charakteristischen Spektrallinien an sowie die, unabhängig von der Spektroskopie, etwa durch Versuche über Elektronenstöße feststellbaren Energiestufen der Atome. Die Aufgabe der neuen Quantenmechanik erblickte HEISENBERG darin, zunächst aus diesen Spektralgrößen Rechengrößen zu konstruieren, die an die Stelle der Koordinaten und Geschwindigkeiten der Elektronen treten könnten, und sodann zwischen diesen Rechengrößen, in möglichst enger Anlehnung an das bewährte Vorbild der klassischen Mechanik, Beziehungen herzustellen, die eine Gewinnung der Quantisierungsvorschriften gestatten; — dies womöglich in besserer Über-

einstimmung mit der Erfahrung und mit weiterem Anwendungsgebiet als in der früheren Theorie.

Der Weg, den HEISENBERG zu der Durchführung dieses Programms einschlug, ging von einem Theorem aus, das im Beginne des 19. Jahrhunderts von FOURIER aufgestellt worden war. Wie FOURIER gefunden hatte, läßt sich eine beliebige, periodisch veränderliche Größe als Superposition reiner Sinusschwingungen darstellen, deren jede gemäß Gl. 3 in der Form beschreibbar ist

$$q_n = A_n \sin(2\pi \nu_n t + \varepsilon_n), \tag{66}$$

wobei A die Amplitude und ε die Phasenkonstante bedeuten. (Nur nebenbei sei erwähnt, daß die Frequenzen ν_n sämtliche ganzzahligen Vielfachen derjenigen Grundfrequenz darstellen, mit der sich die betrachtete Größe periodisch ändert, und daß auch die Werte der A_n aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen der betreffenden Größe und der Zeit berechenbar[1]) sind.) Die periodische Veränderlichkeit der betrachteten Größe ist also durch die Gesamtheit der Partialschwingungen

$$q_1, q_2, q_3 \cdots$$

ersetzbar.

Für die folgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, die Schwingungen statt durch trigonometrische Funk-

[1]) Man kann nämlich, wenn $\varphi(x)$ die periodische Funktion ist, setzen:

$$\varphi(x) = \sum_n a_n \sin(nx) + \frac{1}{2} b_o + \sum_n b_n \cos(nx),$$

und die Rechnungen ergeben dann

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \varphi(x) \sin(nx)\, dx, \; b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \varphi(x) \cos(nx)\, dx.$$

tionen durch Exponentialfunktionen darzustellen. Wir benutzen dazu die bekannte Moivresche Formel, wonach

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

ist, wenn i die imaginäre Einheit ($\sqrt{-1}$) bedeutet. Mittels der Moivreschen Formel kann man in üblicher Weise in einer Gleichung, die einen Exponentialausdruck mit imaginären Exponenten enthält, den reellen und den imaginären Teil (letzteren unter Fortlassung des Faktors i) voneinander trennen und die Gleichung als eine Gleichsetzung einerseits der reellen, andererseits der imaginären Teile auffassen. Wenden wir diesen in der theoretischen Optik allgemein gebräuchlichen Kunstgriff an, so können wir jede Schwingung in der Form darstellen

$$S = A e^{i(2\pi\nu t + \varepsilon)}. \tag{67}$$

Betrachten wir nur den imaginären Teil, so erhalten wir

$$S = A \sin(2\pi\nu t + \varepsilon),$$

und wir sehen dann auch, daß die durch Differentiation der Gl. 67 sich ergebende Beziehung

$$\frac{dS}{dt} = 2\pi i \nu A e^{i(2\pi\nu t + \varepsilon)},$$

sofern wir wieder nur den imaginären Teil nehmen, gleichbedeutend ist mit der Formel, die sich unmittelbar aus der vorletzten Gleichung ergibt, nämlich:

$$\frac{dS}{dt} = 2\pi\nu A \cos(2\pi\nu t + \varepsilon).$$

Bei Anwendung der Moivreschen Formel finden wir also einen sehr einfachen Zusammenhang zwischen einer

schwingenden Größe und ihrem zeitlichen Differentialquotienten, nämlich:

$$\frac{dS}{dt} = 2\pi i \nu S. \tag{68}$$

Schließlich können wir zur Abkürzung

$$A e^{i\varepsilon} = a \tag{69}$$

setzen, also durch Einführung einer komplexen Amplitude (a) die Anschreibung einer Phasenkonstante (ε) überflüssig machen, und somit die Gl. 67 in der Form schreiben:

$$S = a e^{2\pi i \nu t}.$$

Die Intensität der Schwingung ist durch das Quadrat der reellen Amplitude gegeben, also durch

$$A^2 = |a|^2 = a a^*,$$

wenn in üblicher Weise mit a^* die zu a konjugierte Größe[1]) bezeichnet wird, also in unserem Falle (nach Gl. 69)

$$a^* = A e^{-i\varepsilon}.$$

Heisenbergs glücklicher Gedanke war es nun, die periodisch veränderlichen Koordinaten eines Elektrons durch eine Gesamtheit von Partialschwingungen zu ersetzen, deren Frequenzen mit den Schwingungszahlen jener Spektrallinien übereinstimmen sollen, die nach der früheren Vorstellung durch das betreffende Elektron bei einer Änderung dieser Koordinate hervorgerufen werden können. Da jeder spektralen

[1]) Zu der komplexen Größe $x + iy$ ist die Größe $x - iy$ konjugiert. Den beiden Größen kommt derselbe Betrag zu, der gleich der Quadratwurzel ihres Produktes, nämlich gleich $\sqrt{x^2 + y^2}$ ist.

Frequenz ein Übergang zwischen zwei atomaren Zuständen entspricht, so müssen natürlich die Partialschwingungen, die zu einem einzelnen Elektron gehören, eine zweifache Mannigfaltigkeit bilden, also (anders als bei den FOURIER-Reihen) durch ein sogenanntes quadratisches Schema darstellbar sein, etwa (wenn wir die fortlaufende Numerierung zweckmäßig mit der Zahl Null beginnen, die wir dem Grundzustand zuordnen) in der Form

$$(70) \qquad \begin{matrix} q_{00} & q_{01} & q_{02} & q_{03} \cdots \\ q_{10} & q_{11} & q_{12} & q_{13} \cdots \\ q_{20} & q_{21} & q_{22} & q_{23} \cdots \\ q_{30} & q_{31} & q_{32} & q_{33} \cdots \\ \cdots & & & \end{matrix}$$

Dabei ist, wenn wir zweckmäßigerweise im folgenden die Indizes in Klammern beifügen, statt sie, wie sonst, unten anzuschreiben

$$(71) \qquad q(n,m) = a(n,m)\, e^{2\pi i \nu(n,m) t}.$$

Die Größe $a(n,m)$ bedeutet wiederum eine komplexe Amplitude, deren Betrag als ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem n-ten und m-ten Zustand angesehen werden darf, so daß das Quadrat dieses Betrages für die Intensität der durch den Übergang hervorgerufenen Spektrallinie maßgebend ist. Da wir den Übergang in beiden Richtungen als gleich wahrscheinlich ansehen müssen, muß der Betrag von $a(n,m)$ dem Betrag von $a(m,n)$ gleich sein. Es liegt daher nahe, die beiden komplexen Amplituden, die entgegengesetzten Übergängen entsprechen, als zueinander konjugiert anzusehen, also

$$a(m,n) = a^*(n,m)$$

zu setzen. Wenn wir darüber hinaus postulieren, daß auch

$$q(m,n) = q^*(n,m) \tag{72}$$

sei, so bedeutet dies nach Gl. 71, daß

$$\nu(m,n) = -\nu(n,m) \tag{73}$$

und im besonderen

$$\nu(n,n) = 0 \tag{74}$$

ist.

Wenn nun der Elektronenkoordinate (q) das Schema (70) entspricht, so können wir einer Komponente der Elektronengeschwindigkeit ($\dot{q}$) ein analoges Schema zuordnen, dessen einzelne Glieder mit den zeitlichen Differentialquotienten der Glieder des ersten Schemas übereinstimmen. Wir können also setzen

$$\dot{q}(n,m) = 2\pi i \nu(n,m)\, q(n,m). \tag{75}$$

Differentiieren wir die Glieder dieses Geschwindigkeitsschemas abermals nach der Zeit, so können wir durch das sich dann ergebende Schema eine Komponente der Elektronenbeschleunigung ($\ddot{q}$) ersetzen, so daß also die Beziehung gilt:

$$\ddot{q}(n,m) = -4\pi^2 \nu^2 (n,m)\, q(n,m). \tag{76}$$

Aus der Gl. 75 können wir eine wichtige Folgerung für den besonderen Fall ziehen, daß in einem Schema

$$q(n,m) = 0 \quad \text{für} \quad m \neq n \tag{77}$$

ist. In diesem Falle verschwinden also alle Glieder des Schemas mit Ausnahme der Diagonalglieder, so daß das Schema die einfache Form annimmt:

$$\begin{matrix} D_{00} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{22} \end{matrix} \text{ usw.}$$

Bilden wir nun den zeitlichen Differentialquotienten eines solchen diagonalen Schemas, so erkennen wir leicht, daß sämtliche Glieder des neuen Schemas null sein müssen. Denn nach Gl. 75 sind sie von der Form

$$2\pi i\, \nu(n,m)\, D(n,m).$$

Diejenigen Glieder, für die n von m verschieden ist, verschwinden, weil D ein diagonales Schema ist, während diejenigen, für die n gleich m ist, verschwinden, weil nach Gl. 74 $\nu(m,m)$ null sein muß.

Die bisherigen Betrachtungen legen den Gedanken nahe, auch mit einem Frequenzenschema bestimmte Rechenoperationen durchzuführen, wofür wir in der Tat bereits ein Beispiel in der zeitlichen Differentiation kennen lernten. In ähnlicher Weise kann man ein Schema q'' als die Summe oder Differenz eines Schemas q und eines zweiten q' definieren, wenn

$$q''(n,m) = q(n,m) \pm q'(n,m) \tag{78}$$

ist.

Schwieriger ist jedoch eine zweckmäßige Definition der Multiplikation. HEISENBERG definierte ein Frequenzenschema q'' als Produkt eines Schemas q mit einem zweiten q' durch die Forderung:

$$q''(n,m) = \sum_k q(n,k)\, q'(k,m); \tag{79}$$

d. h. man hat zunächst das erste Glied der n-ten Horizontalreihe des ersten Schemas mit dem ersten Gliede der m-ten Vertikalreihe des zweiten Schemas zu multiplizieren, sodann das zweite Glied der n-ten Horizontalreihe des ersten Schemas mit dem zweiten Gliede der m-ten Vertikalreihe des zweiten Schemas, und so fort, und dann alle diese Produkte zu summieren. Man erkennt leicht,

daß auf Grund dieser Definition die Multiplikation nicht kommutativ ist. Das Multiplikationsergebnis ist verschieden, je nachdem ob das erste Schema mit dem zweiten multipliziert wird oder das zweite mit dem ersten. Wir können daher von einer Multiplikationsdifferenz von q und q' sprechen und sie durch das Symbol $q'q - qq'$ darstellen[1]).

Heisenberg gründete nun die Quantenmechanik auf die Annahme, daß die Multiplikationsdifferenz, die einer Impulskomponente des Elektrons in Verbindung mit der zugehörigen Koordinate zuzuordnen ist, in den Diagonalgliedern bis auf einen einfachen Zahlenfaktor mit dem elementaren Wirkungsquantum übereinstimme, während die übrigen Glieder null seien. Setzen wir also, indem wir die Impulskomponenten mit p bezeichnen, zur Abkürzung

$$pq - qp = D, \tag{80}$$

[1]) Nehmen wir der Einfachheit halber an, wir hätten ein Schema von nur zwei Horizontal- und zwei Vertikalreihen, und wir multiplizieren es mit einem ähnlichen anderen, so haben wir also das Produkt zu bilden

$$\begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{Vmatrix}.$$

Wir finden dann nach der Multiplikationsregel (Gl. 79), wenn wir das Produkt ab mit c, hingegen das Produkt ba mit d bezeichnen,

$$\begin{aligned} c_{11} &= a_{11}\,b_{11} + a_{12}\,b_{21} \\ c_{12} &= a_{11}\,b_{12} + a_{12}\,b_{22} \end{aligned},$$

hingegen

$$\begin{aligned} d_{11} &= a_{11}\,b_{11} + a_{21}\,b_{12} \\ d_{12} &= a_{12}\,b_{11} + a_{22}\,b_{12} \end{aligned}.$$

Bezeichnen wir also die Multiplikationsdifferenz mit f, so wird

$$\begin{aligned} f_{11} &= c_{11} - d_{11} = a_{12}\,b_{21} - a_{21}\,b_{12} \\ f_{12} &= c_{12} - d_{12} = a_{12}\,(b_{22} - b_{11}) + b_{12}\,(a_{11} - a_{22}) \end{aligned}$$

usw.

so soll

$$D(n,m) = \begin{cases} zh & \text{für} \quad m = n \\ 0 & \text{für} \quad m \neq n \end{cases} \tag{81}$$

sein, wobei z den erwähnten Zahlenfaktor bedeutet. Daß HEISENBERG das Produkt aus Impuls und Koordinate wählte, ist durchaus begreiflich, weil ja gerade dieses Produkt, wie schon aus der früheren Quantentheorie den Physikern geläufig war, die Dimension der Größe h hat[1]).

Es zeigt sich nun, daß dem Zahlenfaktor z in der Gl. 81 der Wert $1/(2\pi i)$ gegeben werden muß, damit die weiteren Folgerungen mit der Erfahrung übereinstimmen. Bezeichnen wir also mit dem Symbol ε ein diagonales Einheitsschema, nämlich

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix}$$

usw.,

so nimmt die HEISENBERGsche sogenannte Vertauschungsrelation die Form an:

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}\varepsilon . \tag{82}$$

Wie diese Gleichung erkennen läßt, ist der Fehler, den man dadurch begeht, daß man in der sonst üblichen Weise Impuls und Koordinate als bei der Multiplikation vertauschbare Größen ansieht, von der absoluten Größenordnung 10^{-27}. Für die Makromechanik ist dieser Fehler natürlich vollkommen bedeutungslos. Anders ist es aber

[1]) Denn der Impuls hat die Dimension g cm sec^{-1}, das Produkt aus Impuls und Koordinate also die Dimension g cm^2 sec^{-1} oder erg sec.

in der Atommechanik, da ja die rechte Seite der Gl. 82 (von dem Einheitsfaktor $i\varepsilon$ abgesehen) mit dem Werte übereinstimmt, den das Produkt aus Bewegungsgröße und Radius für das Wasserstoffatom im Normalzustand annimmt.

Wenn im besonderen die Größe q die übliche Bedeutung einer Cartesischen Koordinate hat, so wird der zugehörige Impuls p gleich dem Produkte aus der Masse, die wir mit μ bezeichnen wollen[1]), und der zugehörigen Geschwindigkeit, so daß wir auch dem Impuls ein Frequenzschema zuordnen können, dessen Glieder gleich sind den noch mit der Masse multiplizierten Gliedern des Geschwindigkeitsschemas (Gl. 75). Die Vertauschungsrelation nimmt daher dann die Form an

$$(83) \qquad [\dot{q}q - q\dot{q}]_{n\,m} = \frac{h}{2\pi i \mu}\varepsilon_{n\,m}.$$

Nun ist nach Gl. 75

$$[\dot{q}q]_{n\,m} = 2\pi i \sum_k \{\nu(n,k)\, q(n,k)\, q(k,m)\}$$

und umgekehrt

$$[q\dot{q}]_{n\,m} = 2\pi i \sum_k \{q(n,k)\, \nu(k,m)\, q(k,m)\}$$

und daher

$$(84) \quad [\dot{q}q - q\dot{q}]_{n\,m} = 2\pi i \sum_k \{[\nu(n,k) - \nu(k,m)]\, q(n,k)\, q(k,m)\}$$

Nach der Vertauschungsrelation muß somit, wenn wir m gleich n setzen,

$$(85) \quad \sum_k \{[\nu(n,k) - \nu(k,n)]\, q(n,k)\, q(k,n)\} = -\frac{h}{4\pi^2\mu}$$

sein.

[1]) Wir vermeiden hier absichtlich die sonst gebräuchliche Bezeichnung mit m, um einer Verwechslung mit der Indexzahl m vorzubeugen.

Diese Beziehung wollen wir, zur Erläuterung an einem besonders einfachen Beispiel, wiederum auf einen harmonischen, linearen Oszillator anwenden. Wir benutzen als einzige Koordinate den Abstand von der Ruhelage und wissen aus früheren Betrachtungen (Kapitel VII), daß in der klassischen Mechanik, an die wir uns so eng wie möglich anschließen wollen, die Bewegungsgleichung des Oszillators die Form hat

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 4\pi^2 \nu_0^2 q = 0, \tag{86}$$

wenn wir mit ν_0 die Frequenz des Oszillators bezeichnen (den Index 0 fügen wir jetzt deshalb hinzu, weil wir von der Eigenfrequenz des Oszillators die Schwingungszahl der von ihm emittierten Strahlung unterscheiden müssen). In der Quantenmechanik tritt an die Stelle der Koordinate und ebenso der Beschleunigung das entsprechende Frequenzschema gemäß Gl. 76. Wir finden also

$$-4\pi^2 \nu^2 (n, m)\, q\,(n, m) + 4\pi^2 \nu_0^2\, q\,(n, m) = 0,$$

und hieraus folgt

$$\nu\,(n, m) = \pm \nu_0. \tag{87}$$

In der Folge der Frequenzwerte $\nu(n, m)$, die wir uns bei festgehaltenem Index n und veränderlichem m gebildet denken, können also nur zwei Werte, die wir wohl als Nachbarwerte ansehen müssen, von Null verschieden sein, nämlich diejenigen, für die

$$m = \begin{cases} n-1 \\ n+1 \end{cases}$$

ist. Ebenso sind in der Folge der Frequenzwerte $\nu(n, m)$, die wir bei festem Index m bilden, nur diejenigen zwei von null verschieden, für die n gleich $(m-1)$ oder gleich $(m+1)$ ist.

Bilden wir also im Sonderfall des linearen, harmonischen Oszillators für die Geschwindigkeit oder den Impuls das entsprechende Frequenzschema, so sind von null nur verschieden: in der ersten Horizontalreihe das zweite Glied, in der zweiten das erste und dritte, in der dritten das zweite und vierte, und so fort. Die analoge Regel gilt auch für die Vertikalkolumnen. Bedeutet ein Stern ein von Null verschiedenes Glied, so ergibt sich demnach für die Geschwindigkeit oder den ihr proportionalen Impuls des Oszillators ein Schema, in dem lediglich die beiden der Hauptdiagonale benachbarten, ihr parallelen, schrägen Reihen aus Sternen bestehen, nämlich:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & * & 0 & 0 & 0 & 0 \\ * & 0 & * & 0 & 0 & 0 \\ 0 & * & 0 & * & 0 & 0 \\ 0 & 0 & * & 0 & * & 0 \\ 0 & 0 & 0 & * & 0 & * \end{array}$$

und so fort.

Kehren wir zu der Gl. 85 zurück, so sehen wir also, daß von der Summe, die in dieser Gleichung auftritt, nur die beiden Glieder von Null verschieden sind, für die k gleich n' oder n'' ist, wenn wir zur Abkürzung $(n + 1)$ mit n' und $(n - 1)$ mit n'' bezeichnen. Ferner ist nach Gl. 73 $\nu(n, k)$ entgegengesetzt gleich $\nu(k, n)$, beide sind aber im Betrage nach Gl. 87 gleich ν_0. Endlich müssen wir berücksichtigen, daß, wenn dem Index n' ein energiereicherer Zustand als dem Index n entspricht, bei dem Übergang die Strahlung absorbiert wird, also die zugehörige Frequenz negativ zu rechnen ist; umgekehrt muß natürlich dann der Zustand, der n'' entspricht, energieärmer sein, dem Übergang also eine Strahlungsemission entsprechen, bei der die zuge-

hörige Frequenz positiv zu rechnen ist. Die linke Seite der Gl. 85 nimmt daher die Form an

$$-2\nu_0[q(n,n')q(n',n)-q(n,n'')q(n'',n)].$$

Infolgedessen führt die Vertauschungsrelation zu der Beziehung

$$q(n,n')q(n',n)=q(n,n'')q(n'',n)+\frac{h}{8\pi^2\mu\nu_0}.$$

Da wir die Zählung der Reihen mit dem Index 0 beginnen, müssen wir alle Glieder gleich Null annehmen, für die ein Index negativ wird. Wenn wir zur Abkürzung

$$\frac{h}{8\pi^2\mu\nu_0}=Q \tag{88}$$

setzen, erhalten wir somit die folgenden Beziehungen:

$$q(0,1)q(1,0)=Q$$
$$q(1,2)q(2,1)=q(0,1)q(1,0)+Q=2Q$$
$$q(2,3)q(3,2)=q(1,2)q(2,1)+Q=3Q \text{ usw.},$$

allgemein also

$$q(n-1,n)q(n,n-1)=nQ. \tag{89}$$

Nachdem wir diese Gleichung als speziellen Ausdruck der Vertauschungsrelation gewonnen haben, suchen wir nun nach Heisenberg die Energiewerte des Oszillators zu berechnen. Bei früheren Betrachtungen (VII. Kapitel) hatten wir bereits gesehen, daß die potentielle Energie eines linearen, harmonischen Oszillators durch den Ausdruck

$$V=2\pi^2\nu_0^2\mu q^2$$

gegeben ist (wir schreiben jetzt μ statt m, ν_0 statt ν und q statt x). Indem wir hierzu noch als kinetische Energie das halbe Produkt aus Masse und Geschwindigkeits-

quadrat addieren, erhalten wir in der klassischen Mechanik für die gesamte Energie den Ausdruck

$$E = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu q^2 + \frac{\mu}{2} \dot{q}^2 .$$

In der Quantenmechanik ersetzen wir natürlich das Quadrat der Koordinate gemäß Gl. 79 durch die Beziehung

$$[q^2]_{n\,m} = \sum_k q(n,k)\, q(k,m).$$

Indem wir in analoger Weise auch das Geschwindigkeitsquadrat umformen, erhalten wir auf Grund der Gl. 75 die Beziehung

$$[\dot{q}^2]_{n\,m} = -4\pi^2 \sum_k \{\nu(n,k)\, \nu(k,m)\, q(n,k)\, q(k,m)\}.$$

Es ergibt sich somit auch für die Energie ein Schwingungsschema; wir finden nämlich

$$(90)\quad E(n,m) = 2\pi^2 \mu \sum_k \{[\nu_0^2 - \nu(n,k)\, \nu(k,m)]\, q(n,k)\, q(k,m)\}.$$

Nehmen wir in dieser Gleichung zunächst m von n verschieden an, so verschwinden nach dem früher Gesagten alle Summanden mit Ausnahme solcher, für die entweder n, k, m oder m, k, n drei aufeinander folgende Zahlen bedeuten. In einem solchen Falle stimmen aber die beiden Größen $\nu(n, k)$ und $\nu(k, m)$, die beide im Betrag gleich ν_0 sind, auch im Vorzeichen überein. Der Ausdruck in der eckigen Klammer der Gl. 90 ergibt somit null. Hieraus folgt

$$(91)\qquad E(n,m) = 0 \quad \text{für} \quad m \neq n .$$

Der Energie entspricht ein diagonales Schwingungsschema, was nach dem früher (im Anschluß an Gl. 77) Gesagten die zeitliche Konstanz, also die Erhaltung der Energie bedeutet.

Ist andererseits m gleich n, so sind von den Summanden der Gl. 90 diejenigen von null verschieden, für die k entweder gleich n' oder gleich n'' ist. Für jeden dieser beiden Summanden wird

$$v(n,k)\,v(k,n) = (+\nu_0)(-\nu_0).$$

Wir finden somit

$$E(n,n) = 4\pi^2\mu\nu_0^2\,[q(n,n')\,q(n',n) + q(n,n'')\,q(n'',n)].$$

Auf Grund der die Vertauschungsrelation ausdrückenden Gl. 89 können wir hierfür schreiben

$$E(n,n) = 4\pi^2\mu\nu_0^2\,[(n+1)\,Q + n\,Q].$$

Den niedrigsten Wert der Energie (E_0) erhalten wir, wenn wir in dieser Gleichung n gleich null setzen; wir finden dann auf Grund der Gl. 88

$$E_0 = \frac{h\nu_0}{2}.$$

Für die höheren Energiewerte folgt aus der vorletzten Gleichung

$$E_n = \frac{2n+1}{2}\,h\nu_0. \tag{92}$$

Es ergibt sich also die Energie als ein ungerades Vielfaches eines halben Energieelementes, so daß sie nie völlig verschwindet. In diesem von der älteren Quantentheorie abweichenden Ergebnis stimmt die Heisenbergsche Quantenmechanik vollkommen mit der Schrödingerschen Theorie überein. Sie führt auf Grund der Gl. 87 auch zu der wichtigen Folgerung, daß Quantensprünge nur zwischen benachbarten Zuständen des Oszillators möglich sind, und endlich läßt die Gl. 92 auch erkennen, daß die sogenannte Bohrsche Fre-

quenzbedingung erfüllt ist, daß nämlich die Frequenz des bei einem solchen Sprunge emittierten oder absorbierten Lichtquants gleich ist der sprunghaften Änderung der Energie, gebrochen durch das elementare Wirkungsquantum.

Neuntes Kapitel.

Die Matrizenmechanik.

Bald nachdem HEISENBERG seine neuen Ideen entwickelt hatte, haben BORN und JORDAN für die allgemeine Durchführung des HEISENBERGschen Programms einen geeigneten mathematischen Apparat in der Matrizenrechnung entdeckt, einem bis dahin von den Physikern kaum beachteten Zweige der Mathematik, der bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts eine weitgehende Ausgestaltung gefunden hatte. Unter einer Matrix versteht man ganz allgemein ein quadratisches Schema, dessen Glieder durch je zwei Indizes charakterisiert sind[1]), wobei für die Addition und die im allgemeinen nicht kommutative Multiplikation der Matrizen eben diejenigen Regeln gelten, die bereits HEISENBERG, ohne auf den Matrizenkalkül Bezug zu nehmen, aufgestellt hatte. Mittels der Matrizenmechanik möge in diesem Kapitel allgemein bewiesen werden, daß aus der HEISENBERGschen Vertauschungsrelation der Satz von der Erhaltung der Energie und die BOHRsche Fre-

[1]) Im besonderen wird eine Matrix als HERMITEsche bezeichnet, wenn durch die Vertauschung der beiden Indizes ein Glied in die konjugierte Größe (gemäß Gl. 72) übergeht.

quenzbedingung als notwendige Folgen resultieren.

Bei dieser Beweisführung gehen wir zunächst von einigen allgemeinen, rein mathematischen Sätzen aus, wobei wir an die Betrachtungen des vorhergehenden Kapitels anknüpfen können. Indem wir Matrizen durch fette Buchstaben kennzeichnen, berechnen wir zunächst die Multiplikationsdifferenz zweier Matrizen $\boldsymbol{D}$ und $\boldsymbol{A}$, von denen die erste eine Diagonalmatrix sei. Auf Grund der Gl. 79 finden wir

$$[\boldsymbol{DA}]_{n\,m} = \sum_k D(n,k)\,A(k,m)\,.$$

Von dieser Summe ist zufolge der Definition einer Diagonalmatrix nur ein einziges Produkt von Null verschieden, nämlich dasjenige, für das k gleich n ist, und somit wird

$$[\boldsymbol{DA}]_{n\,m} = D(n,n)\,A(n,m)\,.$$

Andererseits ist

$$[\boldsymbol{AD}]_{n\,m} = \sum_k A(n,k)\,D(k,m)\,.$$

Auch von dieser Summe ist nur ein einziges Produkt von null verschieden, nämlich dasjenige, für das k gleich m ist, und daher wird

$$[\boldsymbol{AD}]_{n\,m} = A(n,m)\,D(m,m)\,.$$

Für die Multiplikationsdifferenz finden wir somit die Beziehung

$$(93)\quad [\boldsymbol{DA}-\boldsymbol{AD}]_{nm} = A(n,m)\,[D(n,n)-D(m,m)]\,.$$

Aus dieser Gleichung ersehen wir sogleich, daß in dem besonderen Falle, daß bei der Diagonalmatrix $\boldsymbol{D}$ alle Diagonalglieder untereinander gleich sind, die

Multiplikationsdifferenz verschwindet, die Multiplikation also kommutativ wird[1]). Es ist

(94) $\boldsymbol{DA - AD = 0}$, wenn D eine Diagonalmatrix und überdies $D(n,n) = D(m,m)$.

Diesen Satz können wir natürlich auch leicht umkehren. Erweist sich die Multiplikation einer Matrix $\boldsymbol{B}$ mit jeder beliebigen Matrix $\boldsymbol{A}$ als kommutativ, so können wir daraus stets schließen, daß $\boldsymbol{B}$ eine Diagonalmatrix mit lauter gleichen Diagonalgliedern ist. Denn wir finden für das n-m-Glied der Multiplikationsdifferenz den Ausdruck:

$$\sum_k \{B(n,k)\,A(k,m) - A(n,k)\,B(k,m)\}.$$

Wenn $\boldsymbol{A}$, wie wir vorausgesetzt haben, eine beliebige Matrix ist, kann diese Summe nur dann ganz allgemein verschwinden, wenn erstens $B(n,m)$ für m ungleich n verschwindet und zweitens $B(n,n)$ gleich $B(m,m)$ ist.

Aus Gl. 94 folgt, daß die Multiplikation einer beliebigen Matrix mit der Einheitsmatrix kommutativ ist, wenn wir die Einheitsmatrix ε durch die Gleichung definieren

$$\varepsilon(n,m) = \begin{cases} 1 & \text{für } m = n \\ 0 & \text{für } m \neq n. \end{cases} \tag{95}$$

Es gilt dann stets die Beziehung

$$\varepsilon \boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\varepsilon. \tag{96}$$

[1]) Wie man aus Gl. 93 erkennt, ist auch ganz allgemein die Multiplikation zweier beliebiger Diagonalmatrizen stets kommutativ. Denn ist $\boldsymbol{A}$ ebenso wie $\boldsymbol{D}$ eine Diagonalmatrix, so verschwindet auf der rechten Seite der Gl. 93 für n ungleich m das Glied $A(n,m)$, hingegen für $n = m$ der Ausdruck in der eckigen Klammer.

Eine Matrix, die durch das Symbol $\boldsymbol{A}^{-1}$ bezeichnet werde, können wir nun als reziprok zu einer Matrix $\boldsymbol{A}$ bezeichnen, wenn

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{-1} = \varepsilon \tag{97}$$

ist. Aus dieser Definition erkennen wir, daß eine Einheitsmatrix zu sich selbst reziprok ist. Denn nach dem Gesetze der Matrizenmultiplikation ist

$$[\varepsilon\varepsilon]_{n\,m} = \sum_k \varepsilon(n,k)\,\varepsilon(k,m)\,.$$

Hierbei verschwindet $\varepsilon\,(n,k)$ stets, wenn nicht k gleich n ist, und ebenso $\varepsilon\,(k,m)$, sofern nicht m gleich k ist. Wir finden somit

$$[\varepsilon\varepsilon]_{n\,m} = \begin{cases} 1 \text{ für } m = n \\ 0 \text{ für } m \neq n\,. \end{cases}$$

Es ist also nach Gl. 95

$$\varepsilon\varepsilon = \varepsilon$$

oder nach Gl. 97

$$\varepsilon^{-1} = \varepsilon\,. \tag{98}$$

Indem wir nun die Division durch eine Matrix als Multiplikation mit der reziproken Matrix erklären, können wir den Differentialquotienten einer Matrizenfunktion

$$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})$$

nach einer Argumentmatrix $(\boldsymbol{x})$ durch die Beziehung definieren

$$\frac{d\boldsymbol{y}}{d\boldsymbol{x}} = \lim_{\boldsymbol{a}=0} \frac{\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{a}) - \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})}{\boldsymbol{a}}\,, \tag{99}$$

wobei die Matrix $\boldsymbol{a}$ durch Multiplikation der Einheitsmatrix mit einer reinen Zahl gebildet sei, also

$$\boldsymbol{a} = a\varepsilon\,.$$

Dann wird nach Gl. 98

$$(100) \qquad \frac{dy}{dx} = \lim_{\alpha=0} \frac{1}{\alpha} \{[f(x+\alpha\varepsilon) - f(x)]\varepsilon\}.$$

Ist im besonderen y gleich x, so finden wir somit unter Berücksichtigung der Regel für die Matrizenmultiplikation

$$\left[\frac{dx}{dx}\right]_{nm} = \lim \frac{1}{\alpha} \sum_l \{[x(n,l) + \alpha\varepsilon(n,l) - x(n.l)]\varepsilon(l,m)\}$$
$$= \sum_l \varepsilon(n,l)\varepsilon(l,m) = [\varepsilon\varepsilon]_{nm}.$$

Es ist also

$$(101) \qquad \frac{dx}{dx} = \varepsilon.$$

Es seien nun $f(x)$ und $g(x)$ zwei beliebige ganze algebraische Funktionen der Argumentmatrix x. Wir bilden das Produkt der beiden Matrizen fg und differentiieren dieses nach x. Nach Gl. 99 finden wir dann

$$\frac{d(fg)}{dx} = \lim_{a=0} \frac{1}{a} [f(x+a)\,g(x+a) - f(x)\,g(x)]$$

oder, indem wir in der eckigen Klammer das Glied $f(x+a)\,g(x)$ sowohl subtrahieren als auch addieren,

$$\frac{d(fg)}{dx} = \lim_{a=0} \frac{1}{a} \{f(x+a)\,g(x+a) - f(x+a)g(x)$$
$$+ f(x+a)g(x) - f(x)g(x)\},$$

also nach Gl. 99

$$(102) \qquad \frac{d(fg)}{dx} = f\frac{dg}{dx} + \frac{df}{dx}g.$$

Setzen wir im besonderen

$$f(x) = g(x) = x,$$

so wird nach Gl. 102 und nach Gl. 101

$$(103) \qquad \frac{d(x^2)}{dx} = 2x\varepsilon.$$

Wir betrachten nun im besonderen eine Matrizenfunktion W zweier Argumentmatrizen p und q, deren Multiplikationsdifferenz eine Matrix $k\varepsilon$ sei; es sei also

$$pq - qp = k\varepsilon. \tag{104}$$

Es läßt sich dann leicht zeigen, daß auch die beiden Gleichungen erfüllt sind

$$\left| \begin{aligned} Wq - qW &= k\frac{\partial W}{\partial p} \\ pW - Wp &= k\frac{\partial W}{\partial q}. \end{aligned} \right. \tag{105}$$

Den Beweis führen wir folgendermaßen: Wir setzen zunächst voraus, daß die Gleichungen (105) für irgend zwei Funktionen f und g richtig sein mögen. Setzen wir zunächst $W = f$ und dann $W = g$, so erkennen wir ohne weiteres, daß die Gleichungen (105) auch für $W = f + g$ gelten. Weiterhin läßt sich aber zeigen, daß dann die Gleichungen (105) auch für $W = f \cdot g$ erfüllt sein müssen. Um dies zu zeigen, benutzen wir die Identität

$$fgq - qfg = f(gq - qg) + (fq - qf)g$$

(d. h. wir addieren und subtrahieren das Glied fqg). Nun ist aber, da wir ja voraussetzten, daß die Gleichungen (105) für f und g erfüllt sind, der erste Klammerausdruck der letzten Gleichung gleich $k \cdot \partial g/\partial p$ und der zweite Klammerausdruck gleich $k \cdot \partial f/\partial p$. Wir finden also

$$fgq - qfg = k\left(f\frac{\partial g}{\partial p} + \frac{\partial f}{\partial p}g\right)$$

oder nach Gl. 102

$$(fg)q - q(fg) = k\frac{\partial (fg)}{\partial p}.$$

In analoger Weise ist natürlich

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{fg}) - (\boldsymbol{fg})\boldsymbol{p} = k\frac{\partial(\boldsymbol{fg})}{\partial \boldsymbol{q}}.$$

Sofern die Gleichungen (105) also für irgend zwei Funktionen $\boldsymbol{f}$ und $\boldsymbol{g}$ gelten, sind sie auch für die Funktionen $\boldsymbol{f}+\boldsymbol{g}$ und $\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{g}$ erfüllt. Die Gleichungen (105) müssen somit, sofern sie für $\boldsymbol{f}$ und $\boldsymbol{g}$ gelten, für jede Funktion erfüllt sein, die sich aus $\boldsymbol{f}$ und $\boldsymbol{g}$ durch wiederholte Anwendungen von Additionen und Multiplikationen gewinnen läßt. Nun gelten aber, wie man ohne weiteres erkennt, die Gleichungen (105) sowohl für $\boldsymbol{W} = \boldsymbol{p}$ als auch für $\boldsymbol{W} = \boldsymbol{q}$; somit müssen sie auch für jede ganze Funktion von $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ gelten, womit unsere Behauptung bewiesen ist.

Nach diesen allgemeinen mathematischen Überlegungen wollen wir zur Physik zurückkehren und unter $\boldsymbol{q}$ eine Koordinatenmatrix und unter $\boldsymbol{p}$ die ihr zugeordnete Impulsmatrix verstehen. Wir gehen sodann von den Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik aus, die wir zweckmäßig in der sogenannten kanonischen Form schreiben. Die Energie wird dabei in bekannter Weise als Funktion der Koordinaten und Impulse, als sogenannte Hamiltonsche Funktion $H(q, p)$ aufgefaßt. Auch dieser Hamiltonschen Funktion ordnen wir eine Matrix $(\boldsymbol{H})$ zu und schreiben sodann die bekannten kanonischen Bewegungsgleichungen an, wobei wir wegen der Übertragung auf die Matrizenmechanik für H, q und p fette Buchstaben gebrauchen, also:

$$(106) \qquad \begin{cases} \dot{\boldsymbol{q}} = \dfrac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}} \\ \dot{\boldsymbol{p}} = -\dfrac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}}. \end{cases}$$

Da die HAMILTONsche Funktion $\boldsymbol{H}$, die die Energie darstellt, als Funktion der $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{p}$ den Gleichungen (105) genügen muß, erhalten wir somit, indem wir gemäß der HEISENBERGschen Vertauschungsrelation der Konstante k den Wert $h/(2\pi i)$ geben, die beiden Beziehungen

$$(107) \qquad \begin{cases} \boldsymbol{H}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{H} = \dfrac{h}{2\pi i}\dot{\boldsymbol{q}} \\ \boldsymbol{p}\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}\boldsymbol{p} = -\dfrac{h}{2\pi i}\dot{\boldsymbol{p}}. \end{cases}$$

Wir können uns dabei im folgenden auf die obere dieser beiden Gleichungen beschränken.

Diese Gleichung können wir nun leicht in eine Beziehung zu den Spektraltermen bringen, deren Differenzen die spektralen Frequenzen darstellen, welche durch das betrachtete Elektron hervorgerufen werden können. Hierzu bilden wir aus den Termen eine Diagonalmatrix nach dem Schema

$$\begin{matrix} T_{00} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{22} \end{matrix}$$

usw., wobei nach der Definition der Spektralterme

$$(108) \qquad T(n,n) - T(m,m) = \nu(n,m)$$

ist[1]).

---

[1]) Die Erkenntnis, daß die zweifache Mannigfaltigkeit der spektralen Frequenzen eines Atoms auf eine einfache Mannigfaltigkeit von Termwerten zurückgeführt werden kann, ist älter als die Quantentheorie der Atome und ist bereits vor der Aufstellung der BOHRschen Frequenzbedingung von RITZ (1908) gewonnen worden. RITZ konnte dabei wiederum an wesentlich ältere Vorstellungen RYDBERGS anknüpfen. Jedenfalls ist aber das sogenannte RYDBERG-RITZsche Termprinzip ganz unabhängig von der Quantentheorie entstanden.

Multiplizieren wir nun die Term-Diagonal-Matrix mit der Koordinatenmatrix, so finden wir nach Gl. 93

$$[\mathfrak{T}\mathfrak{q} - \mathfrak{q}\mathfrak{T}]_{n\,m} = q(n,m)[T(n,n) - T(m,m)]$$

oder nach Gl. 108

$$[\mathfrak{T}\mathfrak{q} - \mathfrak{q}\mathfrak{T}]_{n\,m} = q(n,m)\,\nu(n,m)\,.$$

Auf Grund der Gl. 75 ergibt sich somit die Beziehung

$$\mathfrak{T}\mathfrak{q} - \mathfrak{q}\mathfrak{T} = \frac{1}{2\pi i}\dot{\mathfrak{q}}\,, \tag{109}$$

und hieraus folgt durch einen Vergleich mit Gl. 107

$$\mathfrak{H}\mathfrak{q} - \mathfrak{q}\mathfrak{H} = h(\mathfrak{T}\mathfrak{q} - \mathfrak{q}\mathfrak{T})$$

oder

$$(\mathfrak{H} - h\mathfrak{T})\mathfrak{q} - \mathfrak{q}(\mathfrak{H} - h\mathfrak{T}) = 0\,. \tag{110}$$

Dies bedeutet nach dem, was im Anschluß an Gl. 94 vorhin gesagt wurde, daß die Matrix $(\mathfrak{H} - h\,\mathfrak{1})$ eine Diagonalmatrix mit lauter gleichen Diagonalgliedern sein muß. Nun ist aber $\mathfrak{T}$ selbst eine Diagonalmatrix, und wir erkennen somit, daß auch die Energiematrix eine Diagonalmatrix sein muß, deren Glieder von denen der Diagonalmatrix $h\,\mathfrak{T}$ nur durch eine für alle Glieder gleiche additive Konstante verschieden sein können. Es ist also einerseits

$$H(n,m) = 0 \quad \text{für} \quad n \neq m, \tag{111}$$

und andererseits

$$H(n,n) - H(m,m) = h[T(n,n) - T(m,m)]\,. \tag{112}$$

Aus der Tatsache, daß H eine Diagonalmatrix ist, folgt (nach dem im Anschluß an Gl. 77 Gesagten), daß

$$\dot{H} = 0 \tag{113}$$

ist, in welcher Matrizengleichung der Satz von der Erhaltung der Energie seinen Ausdruck findet. An-

dererseits ergibt sich aus den Gleichungen (112) und (108) die Beziehung

$$H(n,n) - H(m,m) = h\nu(n,m). \tag{114}$$

Diese Gleichung ist wiederum der Ausdruck der Bohrschen Frequenzbedingung; sie ordnet einer atomaren Zustandsänderung ein Lichtquant zu, dessen Frequenz durch den Quotienten aus der Energieänderung und dem elementaren Wirkungsquantum bestimmt ist. So erweisen sich in der Tat in der Quantenmechanik Energiesatz und Frequenzbedingung als notwendige Konsequenzen der Heisenbergschen Vertauschungsrelation.

In der ursprünglichen Bohrschen Theorie war das elementare Wirkungsquantum in zweifacher Gestalt eingeführt worden, einerseits als eine optisch-spektrale Konstante, andererseits als eine atommechanische. Die erste Rolle fand eben in der Bohrschen Frequenzbedingung ihren Ausdruck, die zweite in der Bohrschen Quantisierungsregel, die den mit 2π multiplizierten Drehimpuls einem ganzzahligen Vielfachen des Wirkungsquantums gleichsetzt. Wieso einer und derselben Größe diese zwei ganz verschiedenen Rollen zufallen, die undulatorische und die dynamische, wenn man kurz so sagen darf, blieb in der Bohrschen Theorie noch unverständlich. Die Theorie von De Broglie hat die undulatorische Rolle als die primäre angesehen und hat aus ihr die dynamische als eine notwendige Konsequenz abzuleiten vermocht. Die Quantenmechanik bietet die umgekehrte Möglichkeit, nämlich die atomdynamische Rolle als die primäre anzunehmen und hieraus die undulatorisch-spektrale Bedeutung des Wirkungsquantums zu deduzieren.

Zehntes Kapitel.

Der Zusammenhang zwischen der Heisenbergschen Quantenmechanik und der Theorie von Schrödinger.

Als wenige Monate nach der Begründung der Quantenmechanik SCHRÖDINGER seine Eigenwertmechanik schuf, mußte selbstverständlich die Frage eines etwaigen Zusammenhanges der beiden Theorien rege werden. SCHRÖDINGER selbst[1]) ist es gelungen, diesen Zusammenhang aufzudecken und nachzuweisen, daß trotz der Verschiedenheit der Auffassungen dennoch seine Theorie und die HEISENBERG-BORNsche Quantenmechanik mathematisch vollkommen äquivalent sind. Der exakte Beweis dieser Äquivalenz ist allerdings zu kompliziert und erfordert zu viel mathematische Vorkenntnisse, als daß er sich in den Rahmen dieser elementar zu haltenden Schrift einfügen ließe; es möge daher im folgenden nur der Grundgedanke dieser Beweisführung wiedergegeben werden.

Wir gehen hierzu von dem Begriff des mathematischen Operators aus. In bekannter Weise können wir die Differentiation einer Funktion y nach einem Argument x symbolisch als Multiplikation von y mit dem Operator d/dx auffassen[2]). In analoger Weise kann etwa der zweite

[1]) E. SCHRÖDINGER, „Über das Verhältnis der HEISENBERG-BORN-JORDANschen Quantenmechanik zu der meinen", Ann. d. Phys. (4) 79, 1926, S. 734.

[2]) Allgemein bekannt ist ja aus der Vektoranalysis der sogenannte HAMILTONsche Operator ∇, der als Vektor mit den Komponenten $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$ aufgefaßt wird, und mit dem wie mit einem Vektor gerechnet werden kann.

partielle Differentialquotient von y nach x aufgefaßt werden als Multiplikation von y mit einem Operator $\partial^2/\partial x^2$. Auch können wir x selbst als Operator ansehen und darunter die Multiplikation mit x verstehen; in diesem Sinne können wir von einem Operator 1 sprechen, der, auf irgendeine Funktion angewendet, eben diese Funktion ergibt. Unter dem Produkte zweier Operatoren können wir einen Operator verstehen, der dasselbe Resultat ergibt wie die sukzessive Anwendung jener beiden Operatoren. Der zweite Differentialquotient erscheint derart als Quadrat des ersten, und das Operatorenprodukt $\frac{d}{dx}\,x$ bedeutet die nach x vorgenommene Differentiation des Produktes aus einer Funktion und x usw.

Die Multiplikation zweier Operatoren erweist sich auf Grund dieser Festsetzung natürlich als nicht kommutativ, so daß auch für Operatoren Vertauschungsrelationen aufgestellt werden können. Wir benutzen hierzu etwa die Identität

$$\frac{\partial(x\,y)}{\partial x} = y + x\frac{\partial y}{\partial x}.$$

Indem wir in dieser Formel die Funktion y weglassen, uns also auf die Operatoren beschränken, können wir die Operatorgleichung aufstellen:

$$\frac{\partial}{\partial x}x - x\frac{\partial}{\partial x} = 1; \tag{115}$$

d. h. wenn wir irgendeine Funktion mit x multiplizieren und das so erhaltene Produkt nach x differentiieren und hiervon den noch mit x multiplizierten Differentialquotienten der Funktion nach x subtrahieren, so erhalten wir wiederum die ursprüngliche Funktion.

Die Gl. 115 können wir nun natürlich noch mit einer beliebigen Konstante multiplizieren[1]). Wählen wir als solche den Ausdruck $h/(2\pi i)$ und verstehen wir unter dem Operator x, der die Multiplikation mit x bedeutet, nun im besonderen den Operator q, nämlich die Multiplikation mit der Koordinate q, so erhalten wir eine Vertauschungsrelation in der Form:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}q - q\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q} = \frac{h}{2\pi i}1\,. \tag{116}$$

Vergleichen wir diese Beziehung mit der Heisenbergschen Vertauschungsrelation (Gl. 82), so sehen wir, daß bei Ersatz der Koordinatenmatrix durch den Operator q (der Multiplikation mit q bedeutet) die Impulsmatrix durch den Operator

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q} \tag{117}$$

zu ersetzen ist.

Dieses merkwürdige Ergebnis, zu dem zuerst Born und Wiener[2]) gelangten, legt den Gedanken nahe, eine Verallgemeinerung der Mechanik dadurch zu versuchen, daß wir in einer fundamentalen Gleichung der klassischen Mechanik, die die Koordinaten q und die Impulse p miteinander verknüpft, q durch den Operator q, und p durch den Operator der Formel (117) ersetzen. Als eine solche Gleichung wählen wir zweckmäßig die Energiegleichung. Betrachten wir einen einzelnen Massenpunkt, und bezeichnen wir seine drei

---

[1]) Denn es ist ja $d(ay)/dx$ gleich $a\,dy/dx$, sofern a konstant ist.

[2]) M. Born und N. Wiener, Zeitschr. f. Phys. **36**, 1926, S. 174.

räumlichen Koordinaten mit q_x, q_y und q_z, so wird, weil p_x gleich $m\,\dot{q}_x$ ist usw., die lebendige Kraft

$$L = \frac{1}{2\,m}\,(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\,.$$

Bezeichnen wir ferner die nur von den Koordinaten abhängige potentielle Energie mit V und die Gesamtenergie mit E, so können wir die Energiegleichung auch in der Form schreiben:

$$\frac{1}{2m}\,(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V - E = 0\,. \tag{118}$$

Wenn wir nun die linke Seite dieser Gleichung als Operator auffassen, haben wir gemäß Formel (117) den Klammerausdruck der Gl. 118 zu ersetzen durch

$$\left(\frac{h}{2\,\pi\,i}\right)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\,q_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial\,q_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial\,q_z^2}\right) = -\frac{h^2}{4\,\pi^2}\,\Delta\,,$$

wobei unter Δ die Laplacesche Ableitung zu verstehen ist (vgl. Gl. 47). Ist also S eine beliebige Funktion der Koordinaten, so erhalten wir die Beziehung

$$\left\{-\frac{h^2}{8\,\pi^2\,m}\,\Delta + V - E\right\}S = 0 \tag{119}$$

oder

$$\Delta\,S + \frac{8\,\pi^2\,m}{h^2}\,(E - V)\,S = 0\,,$$

in welcher Formel wir die Grundgleichung der Schrödingerschen Theorie (Gl. 52) wiedererkennen. Diese Grundgleichung ergibt sich also als Erweiterung der klassischen Mechanik mittels der Heisenbergschen Vertauschungsrelation durch deren Anwendung auf Operatoren.

Betrachten wir statt eines einzelnen Massenpunktes ein System von Massenpunkten, und bezeichnen wir die Impulskomponenten des n-ten Teilchens mit p_{nx}, p_{ny}, p_{nz}, so nimmt die Gl. 118 die Form an:

$$\sum_n \frac{1}{2m_n}(p_{nx}^2 + p_{ny}^2 + p_{nz}^2) + V - E = 0,$$

wobei jetzt V die gesamte potentielle Energie und E die Totalenergie des Systems bedeuten. Die Gl. 119 ist dann in der Form zu schreiben:

$$(120) \qquad \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_n \frac{1}{m_n} \Delta_n + V - E \right\} S = 0,$$

und hieraus ergibt sich die verallgemeinerte Schrödingersche Differentialgleichung in der Form (vgl. Gl. 65):

$$\sum_n \frac{1}{m_n} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z_n^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V) S = 0.$$

Aus den Lösungen, die die Schrödingersche Differentialgleichung für irgend ein spezielles Problem liefert, lassen sich nun in der Tat die Matrizenelemente des entsprechenden quantenmechanischen Problems berechnen. Bezeichnen wir die Eigenwerte des Schrödingerschen Problems, indem wir sie etwa nach der Größe ordnen und numerieren, mit A_0, A_1, A_2 usw., und die entsprechenden Lösungen, also die entsprechenden Eigenfunktionen, mit φ_0, φ_1, φ_2 und so fort, so können wir eine zweifache Mannigfaltigkeit von Werten nach der Formel bilden

$$(121) \qquad a(n, m) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(q)\, q\, \varphi_m^*(q)\, dq$$

und eine weitere zweifache Mannigfaltigkeit nach der anderen Formel

$$(122) \qquad b(n,m) = \frac{h}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(q) \frac{\partial \varphi_m^*(q)}{\partial q} \, dq$$

(wobei φ^* die zu φ konjugierte komplexe Größe bedeutet). Wie SCHRÖDINGER und ECKART[1]) nachgewiesen haben (auf die Wiedergabe des komplizierten Beweises muß hier verzichtet werden), stellen die Gleichungen (121) und (122) in der Tat die Lösungen des quantenmechanischen Problems dar, indem

$$(123) \qquad q(n,m) = a(n,m)\, e^{2\pi i \nu(n,m) t}$$

und

$$(124) \qquad p(n,m) = b(n,m)\, e^{2\pi i \nu(n,m) t}$$

ist.

Derart kann man die atomphysikalischen Probleme mittels der SCHRÖDINGERschen Eigenwertmethode lösen, was im allgemeinen wesentlich leichter ist als die unmittelbare matrizentheoretische Lösung, und kann sodann durch eine Umrechnung auf Grund der Gleichungen (121) und (122) auch die matrizenmechanische Lösung gewinnen; diese liefert in den Größen $a(n,m)$ auch die Übergangswahrscheinlichkeiten, die für die Intensitäten der Spektrallinien maßgebend sind.

Außer mit der SCHRÖDINGERschen Theorie weist die Matrizenmechanik viele Berührungen auch mit einer dritten atomdynamischen Theorie auf, die ebenfalls im Jahre 1925 entstand; es ist dies die von DIRAC begründete q-Zahlen-Mechanik[2]). Sie beruht auf der An-

[1]) C. ECKART, Phys. Rev. **28**, 1926, S. 711.

[2]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 1926, S. 642; **110**, 1926, S. 561.

nahme, daß die quantenmechanischen Größen durch eine Art „überkomplexer" Zahlen darzustellen seien, die DIRAC eben als q-Zahlen bezeichnete und die sich von den gewöhnlichen Zahlen (die DIRAC c-Zahlen nannte) dadurch unterscheiden, daß für sie das Gesetz der Kommutativität der Multiplikation nicht gelten soll. Als q-Zahlen sieht die DIRACsche Theorie nicht nur die Koordinaten und Impulse sowie die als Funktion der Koordinaten und Impulse darstellbare Energie an, sondern überdies auch die Zeit[1]). Im übrigen stimmen die Ergebnisse, zu denen in der Anwendung auf spezielle atomphysikalische Probleme die DIRACsche Theorie führte, mit denen der SCHRÖDINGERschen und der HEISENBERGschen Theorie überein.

Elftes Kapitel.

Die kausale und die statistische Auffassung der Atomphysik.

Die vollkommene mathematische Äquivalenz, die trotz entgegengesetzter Ziele die SCHRÖDINGERsche Theorie mit der HEISENBERG-BORN-JORDANschen verknüpft, läßt die Frage besonders wichtig erscheinen, wie die zentrale Vorstellung jeder der beiden Theorien vom Standpunkte der anderen Theorie zu interpretieren sei. Im Mittelpunkt der SCHRÖDINGERschen Theorie steht der Begriff

[1]) Dadurch, daß in der DIRACschen Theorie die Zeit und die räumlichen Koordinaten gleichen Charakter, nämlich den von q-Zahlen haben, wird auch der Übergang zu der Relativitätstheorie viel leichter als in der Matrizenmechanik, in der die räumlichen Koordinaten als Matrizen, hingegen die Zeit als gewöhnliche Rechengröße erscheinen.

der Welle, im Mittelpunkt der Quantenmechanik der Begriff der Korpuskel. Was bedeutet nun vom SCHRÖDINGERschen Standpunkt aus das Elektron und was vom HEISENBERGschen Standpunkt aus eine Materiewelle?

Die erste Frage ist im wesentlichen bereits seinerzeit durch DE BROGLIE selbst beantwortet worden. Er faßte ja die Materieteilchen als die Stellen maximaler Energiedichte innerhalb der Wellen auf. SCHRÖDINGER hat diesen Gedanken für den Sonderfall eines linearen Oszillators weiter ausgeführt. Sind ψ_n ($n = 0$, 1, 2, 3 usw.) die Lösungen, die für diesen Fall die wellenmechanische Grundgleichung besitzt, so betrachtete SCHRÖDINGER[1]) eine Gruppe von Eigenfunktionen, also von Eigenschwingungen, für die die Werte von n in der näheren Umgebung einer bestimmten großen Zahl liegen mögen; die Frequenzen sind dann auf einen schmalen Bereich beschränkt. SCHRÖDINGER vermochte nun nachzuweisen, daß sich durch die Superposition der Eigenschwingungen dieses engen Bereiches (bei graphischer Darstellung) ein verhältnismäßig hoher und schmaler „Buckel" ergibt, der sich nach denselben mechanischen Gesetzen wie ein linear oszillierender Massenpunkt hin- und herbewegt. Auch konnte SCHRÖDINGER zeigen, daß eine solche Wellengruppe, daß ein derartiges „Energiepaket" unter gewissen Voraussetzungen genügend lange zusammenhalten, d. h. auf einen kleinen (allerdings fortwandernden) räumlichen Bereich konzentriert sein kann, so daß durch eine entsprechende Zeit

[1]) E. SCHRÖDINGER, Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik, Naturwiss. **14**, 1926, S. 664 (auch in den „Abhandlungen zur Wellenmechanik").

ein merkliches (im allgemeinen nicht zu verhinderndes) Auseinanderfließen des Energiepakets unterbleibt[1]).

Eine in ihrer Tendenz der Schrödingerschen Deutung entgegengesetzte, quantenmechanische Interpretation der Materiewellen ist zuerst von Born[2]) gegeben worden. Die Schrödingersche Theorie beruht auf der Vorstellung streng kausaler Zusammenhänge. Einerseits gründet sie sich auf die Annahme, daß der Zustand des Wellenfeldes jederzeit genau beschreibbar sei, und andererseits auf das Postulat, daß aus einem gegebenen Anfangszustand des Feldes sein Zustand zu jeder späteren Zeit genau ableitbar sein müsse. Darum weist auch die fundamentale Differentialgleichung der Schrödingerschen Theorie jenen Typus auf, der für die klassische, kausale Physik eigentümlich ist. Es mußte zunächst rätselhaft erscheinen, wieso eine derartige Gleichung, die Kausalität, Kontinuität und raumzeitliche Darstellung voraussetzt, dennoch (infolge der mathematischen Äquivalenz der Schrödingerschen und der

---

[1]) Ist ω_0 die ursprüngliche Breite des Wellenpaketes und m seine Masse, so ist bei kräftefreier Bewegung die Breite zu der Zeit t, wie Ehrenfest (Zeitschr. f. Phys. **45**, 1927, S. 455) gezeigt hat, durch die Formel beschrieben:

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{h^2}{4\pi^2 m^2 \omega_0^2} t^2.$$

Die Zeit, in der eine Verdoppelung der ursprünglichen Breite eintritt, würde daher beispielsweise für eine Masse von 1 g und eine ursprüngliche Breite von 10^{-3} cm nicht weniger als etwa rund 10 Billionen Jahre betragen. Für die Masse eines Protons und eine ursprüngliche Breite von 10^{-8} cm wäre hingegen die Zeit der Verdoppelung nur 10^{-13} sec.

[2]) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **37**, 1926, S. 863; **38**, 1926, S. 803.

HEISENBERGschen Theorie) richtige Resultate in ihrer Anwendung auf das quantenmechanische Geschehen liefert, das in seinem Wesen diskontinuierlich und nicht in der sonst üblichen Weise raumzeitlich beschreibbar ist.

Die Lösung dieses vermeintlichen Widerspruches ist BORN dadurch gelungen, daß er den SCHRÖDINGERschen Feldskalar, der sich gemäß jener Differentialgleichung im Konfigurationsraum wellenförmig ausbreitet, als eine Wahrscheinlichkeit im statistischen Sinne interpretierte. Eine derartige Deutung wird durch die Beziehungen zwischen der Lichtquantenhypothese und der klassischen Undulationstheorie des Lichtes nahegelegt. In dieser Theorie stellt das Amplitudenquadrat für den betrachteten Ort die Lichtintensität dar, die aber vom Standpunkte der Lichtquantenhypothese wohl nur mit der Wahrscheinlichkeit zusammenhängen kann, die für das Einlangen eines Lichtquants an dem betreffenden Orte besteht[1]). Eine derartige Interpretation macht die Vorstellung, daß die Bewegungsrichtung eines einzelnen Lichtquants nicht determiniert sei, mit der strengen Gesetzmäßigkeit verträglich, die sich in den wahrnehmbaren optischen Interferenz- und Beugungsphänomenen offenbart.

Die weitgehende Analogie zwischen Lichtquant und Elektron[2]) legt die Übertragung auf die SCHRÖ-

[1]) Diese Auffassung macht die unverständliche Annahme überflüssig, daß Lichtquanten einander wechselseitig zerstören können; wohl aber zeigt sie, daß unter Umständen die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen von Lichtquanten an einer Stelle trotz der Nähe von Lichtquellen so gering werden kann, daß die betreffende Stelle dunkel bleibt.

[2]) Besonders klar ist diese Analogie in einer Abhandlung von G. BECK dargelegt; Zeitschr. f. Phys. **43**, 1927, S. 658.

DINGERschen Wellen nahe. In dem Konfigurationsraum, der bei n Teilchen $3n$-dimensional (also beispielsweise bei zwei Teilchen sechsdimensional) ist, ist die jeweilige Konfiguration des Systems durch die momentane Lage eines „Bildpunktes" darstellbar. Vom BORNschen Standpunkte aus kann man nun nie genau sagen, wo sich der Bildpunkt im nächsten Augenblicke befinden, welche Richtung also seine „Bewegung" im Konfigurationsraume einschlagen wird. Alles, was nach BORN die Quantenmechanik anzugeben vermag, ist die Wahrscheinlichkeit, die für das Einschlagen einer bestimmten Richtung besteht. Diese Wahrscheinlichkeit kann aber wie eine kontinuierlich veränderliche und determinierte Größe behandelt werden und kann daher auch einer Differentialgleichung von „klassischem" Typus genügen, wie es eben die SCHRÖDINGERsche ist[1]).

Daß in der Tat eine kausale Auffassung der Atomphysik grundsätzlichen Schwierigkeiten begegnet, hat HEISENBERG[2]) veranschaulicht, indem er zeigte, daß es auch im Gedankenexperiment unmöglich sei, in einer einzigen Messung eine ideal genaue Bestimmung einer Koordinate mit einer ideal genauen Bestimmung des zugehörigen Impulses zu vereinen, und daß deshalb jede Messung atomarer Größen notwendigerweise mit einer Unschärfe verbunden sein müsse.

---

[1]) Daß SCHRÖDINGER selbst den in seiner Differentialgleichung auftretenden Feldskalar in eine Beziehung zu der elektrischen Ladungsdichte zu bringen suchte, ist schon im Kap. VII erwähnt worden.

[2]) W. HEISENBERG, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, Zeitschr. f. Phys. 43, 1927, S. 172.

Denken wir beispielsweise an ein in einem Atom umlaufendes Elektron, so könnten wir allenfalls mittels einer einzigen Messung seine Lage und seinen Impuls (nämlich seine Geschwindigkeit) bestimmen; wir müßten dazu das Elektron zur Feststellung seines Ortes unter Zuhilfenahme eines „Mikroskopes" „beleuchten" und zugleich seine Geschwindigkeit auf Grund des bekannten DOPPLER-Effektes ermitteln, nämlich durch die Wellenlängenänderung, die die zur Beleuchtung verwendeten Strahlen bei ihrer Zurückwerfung durch das bewegte Elektron erfahren. Mit dieser Beobachtung wäre aber nun notwendigerweise ein COMPTON-Effekt verbunden, darin bestehend, daß durch den Zusammenstoß zwischen einem Lichtquant und dem Elektron die Geschwindigkeit des letzteren verändert wird.

Einerseits wird nun eine um so schärfere Bestimmung des Elektronenortes möglich, je kürzerwellig die zur Beleuchtung verwendeten Strahlen sind (man müßte wohl bereits Gamma-Strahlen benutzen, deren Wellenlänge etwa 5- bis 100mal kleiner ist als der Radius des normalen Wasserstoffatoms[1]) in der BOHRschen Theorie). Je kürzerwellig aber die Strahlen sind, desto stärker muß andererseits der COMPTON-Effekt in die Erscheinung treten, eine desto größere Änderung muß während und infolge der Beobachtung der Elektronenimpuls erfahren. Will man also bei der Geschwindigkeitsbestimmung mittels des DOPPLER-Effektes eine große Genauigkeit erzielen, so muß die verwendete Strahlung möglichst langwellig gewählt werden, damit der unvermeidliche COMPTON-

[1]) Die Wellenlänge harter Gamma-Strahlen beträgt zwischen 5 und 100 *X*-Einheiten, der normale Radius des Wasserstoffatoms ca. 500 *X*-E.; eine X-E. ist 10^{-11} cm).

Effekt möglichst wenig störe. Ist die Strahlung aber langwellig, so wird wieder nach dem vorhin Gesagten eine genaue Ortsbestimmung des Elektrons unmöglich. Genauigkeit in der Lagebestimmung ist somit nur durch Verzicht auf Schärfe in der Impulsmessung möglich, und umgekehrt schließt Genauigkeit in der Impulsmessung Schärfe in der Lagenbestimmung aus. Die Vertauschungsrelation (Gl. 82) soll nach HEISENBERG der exakte Ausdruck dieser Unbestimmtheitsbeziehung sein, indem ganz allgemein im Falle größter, überhaupt erreichbarer Schärfe doch das Produkt der mit einer Messung verbundenen Ungenauigkeiten in der Koordinaten- und Impulsbestimmung durch das elementare Wirkungsquantum festgelegt und ihm in der Größenordnung gleich sein soll.

Wenn nun eine im klassischen Sinne präzise Beschreibung des atomaren Geschehens an sich unmöglich ist, verliert natürlich auch das Kausalprinzip seine Bedeutung für die Physik. Denn dieses Prinzip, nach dem die genaue Kenntnis der Gegenwart eine exakte Berechnung der Zukunft ermöglicht, wird gegenstandslos, wenn eine genaue Kenntnis der Gegenwart unerreichbar ist. Die Kausalität ist nach der quantenmechanischen Auffassung für die elementaren Prozesse der Physik zu verneinen und nur für die Wahrscheinlichkeiten zu bejahen, die diesen individuellen Prozessen aus statistischen Gründen zuzuordnen sind.

Zwölftes Kapitel.

Das Paulische Prinzip.

Die Ergebnisse der Quantenmechanik stehen in einem engen Zusammenhang mit wichtigen Erkenntnissen, die

bereits ein Jahr vor der Aufstellung der HEISENBERGschen Theorie durch PAULI gewonnen worden waren und die das periodische System der Elemente betrafen. Man kann wohl sagen, daß die Entwicklung des Problems der chemischen Grundstoffe eines der großartigsten Beispiele dafür darstellt, wie aller wissenschaftliche Fortschritt letzten Endes in der allmählichen Überführung qualitativer in quantitativ-mathematische Erkenntnisse besteht. In dem Fall des Grundstoffproblems war die Möglichkeit hierfür gegeben, als einerseits durch die Entdeckung der Elektronen die qualitative Verschiedenheit der chemischen Elemente auf eine Verschiedenheit in der Anordnung der Materie-Urteilchen zurückgeführt und andererseits durch MOSELEY im Jahre 1913 die natürliche Reihe der Grundstoffe aufgefunden war. In der natürlichen Reihe erhielt jedes Element eine bestimmte Ordnungszahl, eine bestimmte Nummer (z. B. Wasserstoff die Nummer 1, Helium die Nummer 2, Eisen 26, Gold 79 und Uran die höchste Nummer 92); und diese Nummer erwies sich als gleichbedeutend mit der Zahl der Elektronen, die im neutralen Atom dessen Kern umgeben.

Durch die Auffindung der Ordnungszahlen der Elemente wurde nun auch eine exakte Darstellung der chemischen Periodizität möglich. Die Unterscheidung von sieben Perioden in dem Grundstoffsystem geht wohl bis auf das Jahr 1870 zurück[1]); aber erst seit MOSELEYS Entdeckung war es möglich, die Längen der Perioden genau anzugeben, und zwar (wenn man von der letzten

[1]) Das periodische System der Elemente wurde gleichzeitig von LOTHAR MEYER und MENDELEJEFF entdeckt.

unvollständigen Periode[1]) absieht), zu 2, 8, 8, 18, 18 und 32. Als das grundlegende Problem der modernen Grundstofftheorie ergab sich die quantenmäßige Erklärung dieser Zahlen, die um so mehr das Interesse der Physiker erwecken mußten, als sie ja sämtlich doppelten Quadratzahlen gleich sind[2]). Ein wesentlicher Schritt zur Lösung dieses Problems ist bereits im Jahre 1924 PAULI geglückt, der dabei an das Prinzip der vierfachen Quantelung der Atomzustände anknüpfte.

Nachdem der Begriff der Quantenzahl im Jahre 1913 durch BOHR in die Atomtheorie eingeführt worden war, gelangten im Jahre 1915 gleichzeitig, doch unabhängig voneinander, SOMMERFELD und W. WILSON zu der Erkenntnis, daß die Benutzung einer zweiten Quantenzahl notwendig ist, sofern nicht die Theorie auf die spezielle Betrachtung gleichförmiger Kreisbewegungen beschränkt bleiben soll. Von den zwei Quantenzahlen der SOMMERFELDschen Theorie bestimmt die eine, die gewöhnlich die Nebenquantenzahl genannt wird und die heute allgemein mit l bezeichnet wird, den Drehimpuls der periodischen Umlaufsbewegung des Elektrons. Die andere Quantenzahl, die SOMMERFELD benutzt und die allgemein die Hauptquantenzahl genannt wird, bestimmt in dem Sonderfalle, in dem sich nur ein einziges Elektron um den Atomkern bewegt, näherungsweise die Energie, indem diese dem Quadrate der Hauptquantenzahl umgekehrt proportional ist. Die

[1]) Die siebente Periode bricht an sechster Stelle mit dem Uran ab. Sämtliche Perioden beginnen mit einem Alkalimetall (von der ersten Periode abgesehen, die mit Wasserstoff anfängt) und enden mit einem Edelgas.

[2]) Es ist ja $2 = 2 \cdot 1^2$; $8 = 2 \cdot 2^2$; $18 = 2 \cdot 3^2$; $32 = 2 \cdot 4^2$.

Atommechanik läßt auch (worauf hier nicht näher eingegangen werden kann) erkennen, daß die Größe l alle ganzzahligen Werte von Null bis $(n-1)$ annehmen kann; es ist

$$l = 0, 1, 2 \ldots (n-1). \tag{125}$$

Im Jahre 1925 haben Uhlenbeck und Goudsmit[1]) die für die neueste Atomtheorie ungemein fruchtbare Hypothese der Eigenrotation der Elektronen aufgestellt und dadurch eine einfache Deutung für viele spektroskopische Erfahrungstatsachen ermöglicht, die früher schwer verständlich gewesen waren. Sie nahmen an, daß diese Eigenrotation, daß dieser „Spin" (wie er mit dem kurzen englischen Ausdruck gewöhnlich genannt wird) den Elektronen die Eigenschaften winziger Magnete verleihe. Indem sie zwei Möglichkeiten entgegengesetzter Rotation unterschieden, für die die algebraische Differenz der Quantenzahlen Eins sein soll, ordneten sie dem Elektronenspin eine halbe Quantenzahl zu[2]).

In einem Magnetfeld müssen sich die Elektronen als kleine Magnete entweder in die Feldrichtung oder entgegengesetzt einstellen. Andererseits nimmt, wie schon früher Landé erkannt hatte, der Vektor, der den Drehimpuls der Umlaufsbewegung eines Elektrons charakterisiert, in einem Magnetfeld eine solche ausgezeichnete Richtung ein, daß die Komponente des Vektors in der Feldrichtung quantisiert ist. Die entsprechende Quantenzahl, die mit m (l) bezeichnet werde, kann dabei sämtliche ganzzahligen Werte von $-l$ bis $+l$ annehmen, insgesamt also $(2l+1)$ verschiedene Werte. In einem

[1]) G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 1925, S. 953; Nature **117**, 1926, S. 264.

[2]) Vgl. hierzu W. Heisenberg und P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **37**, 1926, S. 263.

Magnetfeld sind demnach jedem Elektron vier Quantenzahlen zuzuordnen: die Hauptquantenzahl (n), die Nebenquantenzahl (l), die Quantenzahl $m\,(l)$, die für die Feldrichtung die Komponente des Drehimpulses der Umlaufsbewegung bestimmt, und endlich die Zahl $m\,(r)$, die die Komponente des Elektronen-Spins festlegt und die nach dem vorhin Gesagten nur $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ sein kann.

Paulis grundlegendes Prinzip besagt nun, daß in einem Atom niemals zwei Elektronen in sämtlichen vier Quantenzahlen übereinstimmen können. Pauli nennt solche Elektronen, die die gleichen Werte von n und l haben, äquivalente Elektronen. Für äquivalente Elektronen erscheinen nach dem vorhin Gesagten $(2\,l+1)$ verschiedene Werte von $m\,(l)$ möglich; und jeder Wert von $m\,(l)$ kann wiederum mit zwei verschiedenen Werten von $m\,(r)$, nämlich mit $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ kombiniert werden.

Hieraus folgt nach dem Paulischen Prinzip, daß es für eine gegebene Nebenquantenzahl l nur $4\,l+2$ äquivalente Elektronen geben kann. Dies ergibt die folgenden Maximalzahlen:

$$\left\{\begin{array}{ll} 2 & \text{für } l=0 \\ 6 & \text{für } l=1 \\ 10 & \text{für } l=2 \\ 14 & \text{für } l=3 \\ 18 & \text{für } l=4 \end{array}\right. \tag{126}$$

und so fort.

Zur Erläuterung des Paulischen Prinzips denken wir uns die zu einem Atom gehörigen Planeten-Elektronen

in Gruppen geteilt, die durch einen bestimmten Wert der Hauptquantenzahl (I, II, III, IV usw.) charakterisiert seien; innerhalb der Gruppen unterscheiden wir wieder Untergruppen, die durch einen bestimmten Wert der Nebenquantenzahl gekennzeichnet seien. Indem wir den Wert der Nebenzahl als Index zu der in römischen Ziffern geschriebenen Hauptzahl hinzufügen, ergeben sich somit nach Gl. 125 die folgenden Untergruppen als möglich:

I_0; II_0, II_1; III_0, III_1, III_2; IV_0, IV_1, IV_2, IV_3; V_0 usw.

Bezeichnen wir nun beispielsweise mit dem Symbol III_{01} eine dreiquantige Gruppe, in der aber nicht alle drei möglichen Untergruppen ($l = 0$, $l = 1$, $l = 2$) enthalten sind, sondern nur die ersten zwei, so ergeben sich die folgenden Besetzungszahlen, wenn X eine beliebige Hauptquantenzahl bedeutet:

$$(127) \qquad \begin{cases} X_0 = 2 \\ X_{01} = 8 \\ X_{012} = 18 \\ X_{0123} = 32 \end{cases}$$

und so fort. Diese Zahlen sind aber ganz dieselben wie diejenigen, die die Längen der einzelnen Perioden kennzeichnen.

In der Tat ergibt sich für die die einzelnen Perioden abschließenden Edelgase, denen die Ordnungszahlen 2, 10, 18, 36, 54 und 86 zukommen, das folgende Schema[1]):

[1]) Aus diesem Schema geht, wie nur nebenbei bemerkt sei, hervor, daß für den Aufbau des Grundstoff-Systems eine Vervollständigung innerer Elektronengruppen charakteristisch ist. Die dreiquantige Gruppe wird erst in der vierten Periode vervollständigt, die vierquantige erst in der fünften und sechsten Periode; auch die Vervollständigung der fünfquantigen Gruppe wird noch in der sechsten Periode fortgesetzt, ohne übrigens zum Abschluß zu gelangen.

$$(128)\quad \begin{cases} \text{Helium} & = \mathrm{I}_0 \\ \text{Neon} & = \mathrm{I}_0 + \mathrm{II}_{01} \\ \text{Argon} & = \mathrm{I}_0 + \mathrm{II}_{01} + \mathrm{III}_{01} \\ \text{Krypton} & = \mathrm{I}_0 + \mathrm{II}_{01} + \mathrm{III}_{012} + \mathrm{IV}_{01} \\ \text{Xenon} & = \mathrm{I}_0 + \mathrm{II}_{01} + \mathrm{III}_{012} + \mathrm{IV}_{012} + \mathrm{V}_{01} \\ \text{Emanation} & = \mathrm{I}_0 + \mathrm{II}_{01} + \mathrm{III}_{012} + \mathrm{IV}_{0123} \\ & \quad + \mathrm{V}_{012} + \mathrm{VI}_{01} \end{cases}$$

Setzen wir für die Symbole auf den rechten Seiten die Zahlenwerte gemäß Formel (127) ein, so finden wir in der Tat:

$$\begin{cases} 2 & = 2 \\ 2+8 & = 10 \\ 2+8+8 & = 18 \\ 2+8+18+8 & = 36 \\ 2+8+18+18+8 & = 54 \\ 2+8+18+32+18+8 & = 86\,. \end{cases}$$

Das die Gliederung des periodischen Systems wiedergebende Schema (128) ist im wesentlichen bereits im Jahre 1924 von Stoner[1]) im Anschluß an etwas ältere Ideen Bohrs[2]) aufgestellt worden. Den tieferen Grund für diese „Arithmetik“ des periodischen Systems hat aber erst das Paulische Prinzip aufgedeckt[3]).

---

[1]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 1924, S. 719.

[2]) N. Bohr, Zeitschr. f. Phys. **9**, 1922, S. 1.

[3]) Das Paulische Prinzip ermöglicht es im übrigen auch bei gegebener Elektronengruppierung eines Atoms den Typus des Grundterms im Spektrum des betreffenden Elementes zu deduzieren. Umgekehrt bietet daher das Paulische Prinzip auch die Möglichkeit, bei empirisch ermitteltem Grundterm Schlüsse auf die Elektronengruppierung des betreffenden Atoms zu ziehen.

Dreizehntes Kapitel.

Die Bosesche Quantenstatistik.

Die der neuesten Physik eigentümliche Überbrückung des Gegensatzes zwischen Korpuskeln und Wellen, also zwischen Materie und Licht, ist von der größten Bedeutung auch für die Probleme der statistischen Physik geworden. Diese Probleme waren früher in zwei, voneinander scharf getrennte Gruppen zerfallen. Die einen bezogen sich eben auf die Materie, die anderen auf das Licht im weitesten Sinne dieses Wortes. Die statistische Physik der Materieteilchen war schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts durch die kinetische Gastheorie zu hoher Vollkommenheit gediehen. Auf dem Gebiete der Lichtwellen waren statistische Betrachtungen einerseits auf Grund des Begriffes der Eigenschwingungen[1]), andererseits auf Grund der Vorstellung der Energieelemente ($h\nu$) bzw. der Lichtquanten möglich geworden. Als nun die Physiker fanden, daß den Lichtquanten ein Impuls ebenso wie materiellen Teilchen zugeschrieben werden muß, lag der Gedanke nahe, die Methoden und Ergebnisse der ersten Problemgruppe auf die zweite zu übertragen; und die umgekehrte Möglichkeit wurde wiederum durch die Hypothese der Materiewellen eröffnet.

Der erste bedeutsame Versuch, mittels der gastheoretischen Methoden ein Problem der Strahlungstheorie zu lösen, betraf die fundamentale Frage, wie die spektrale Verteilung der elektromagnetischen Wellenenergie eines Hohlraums von der Temperatur ab-

[1]) Vgl. die Betrachtungen über das Rayleigh-Jeanssche Prinzip im dritten Kapitel.

hängt. Ihre Lösung hatte diese Frage im Jahre 1900 durch das berühmte Strahlungsgesetz gefunden, das damals PLANCK auf Grund seiner Hypothese des elementaren Wirkungsquantums aufgestellt hatte. Es lag nun der Gedanke nahe, das PLANCKsche Strahlungsgesetz derart abzuleiten, daß die den Hohlraum erfüllende Strahlung gewissermaßen als ein Lichtquantengas aufgefaßt wurde, in dem sich die möglichen Werte des Impulses nach einem ähnlichen Gesetze über die einzelnen Individuen verteilen sollen wie in einem „materiellen" Gase; nur daß eben bei letzterem der Impuls durch das Produkt aus Molekelmasse und molekularer Geschwindigkeit bestimmt erscheint, bei der Hohlraumstrahlung aber durch das noch durch die Lichtgeschwindigkeit dividierte Produkt aus Frequenz und elementarem Wirkungsquantum.

Wird die auf die Volumeinheit bezogene Strahlungsenergie in spektraler Zerlegung etwa gleichgesetzt

$$\eta = \int u_\nu d\nu, \tag{129}$$

so hatte PLANCK für die von der Frequenz und der Temperatur abhängige „spezifische Strahlungsdichte" u_ν den Wert ermittelt

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{130}$$

Dabei bedeuten c die Lichtgeschwindigkeit, T die absolute Temperatur und k die BOLTZMANNsche Konstante, die, mit $\frac{3}{2}T$ multipliziert, die mittlere kinetische Energie einer einatomigen Molekel bei der Temperatur T er-

gibt[1]). Wird u_ν noch mit $c/4$ multipliziert, so erhält man, wie nur nebenbei bemerkt sei, das sogenannte spezifische Emissionsvermögen[2]) eines schwarzen Körpers für den Spektralbereich von ν bis $\nu + d\nu$ bei der Temperatur T.

Andererseits gründen sich nun alle statistischen Betrachtungen der kinetischen Gastheorie auf den Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Zustandsverteilung. Unter dieser Wahrscheinlichkeit versteht man im Sinne der Kombinatorik die Zahl der Komplexionen, durch die eine gegebene Zustandsverteilung realisiert werden kann. Wir betrachten etwa eine Gesamtheit von N Individuen und ordnen die für die Individuen möglichen Zustände (mit zunächst willkürlicher Abgrenzung) in eine Reihe, die wir uns numeriert denken. Es sei N_1 die Zahl der Individuen im ersten Zustand, N_2 die Zahl im zweiten Zustand und allgemein N_i die Zahl in dem i-ten Zustand, wobei also

$$\sum_i N_i = N \tag{131}$$

---

[1]) Die BOLTZMANNsche Konstante (k) stellt den universellen Proportionalitätsfaktor zwischen der Entropie (S) und dem natürlichen Logarithmus der statistischen Wahrscheinlichkeit (W^*) dar; es ist nämlich

$$S = k \ln W^* .$$

Der Zahlenwert der BOLTZMANNschen Konstante beträgt $1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad.

[2]) Unter dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers versteht man die von der Einheit seiner Oberfläche in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie. Wird dieses Emissionsvermögen spektral zerlegt, also gleichgesetzt $\int K_\nu d\nu$, so finden wir, indem wir die Gl. 130 mit $c/4$ multiplizieren,

$$K_\nu = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} .$$

ist. Dann entsteht eine neue Komplexion, wenn zwei Individuen, die sich in verschiedenen Zuständen befinden, ihre Rolle tauschen; dagegen entsteht keine neue Komplexion bei einer Vertauschung zweier Individuen in demselben Zustand. Unterscheiden wir z. B. zwei Zustände bei drei Individuen (a, b, c), so sind für eine Zustandsverteilung

$$N_1 = 2\,, \quad N_2 = 1$$

drei Komplexionen möglich, gemäß dem Schema:

Erster Zustand	Zweiter Zustand
ab	c
ac	b
bc	a

Wird das Emissionsvermögen statt auf einen Frequenzbereich in üblicher Weise auf einen Wellenlängenbereich (von λ bis $\lambda + d\lambda$) bezogen, so ergibt sich aus der letzten Gleichung auf Grund der Beziehung $c = \lambda\nu$ die bekannte Planckscche Formel:

$$K_\lambda = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}\,.$$

Ist λT klein, so ergibt sich das nur für das Ultraviolette oder für tiefe Temperaturen gültige Wiensche Gesetz:

$$K_\lambda = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} e^{-\frac{ch}{k\lambda T}}\,.$$

Ist hingegen das Produkt λT groß, so gelangt man zu dem nur für das Ultrarote oder für hohe Temperaturen gültigen Rayleighschen Strahlungsgesetz:

$$K_\lambda = \frac{2\pi c k T}{\lambda^4}\,.$$

Die Gesetze von Wien und Lord Rayleigh, die beide nur eine beschränkte Geltung haben, wurden bereits vor der Aufstellung des allgemein gültigen Planckschen Gesetzes aufgefunden.

Ebenso gibt es natürlich drei Komplexionen für die Zustandsverteilung $N_1 = 1$, $N_2 = 2$. Dagegen ist nur eine Komplexion für die Zustandsverteilung $N_1 = 3$, $N_2 = 0$ möglich, und ebenso nur eine einzige Komplexion für die Verteilung $N_1 = 0$, $N_2 = 3$.

Die statistische Wahrscheinlichkeit, die stets eine ganze positive Zahl sein muß, ist nun offenbar durch die Zahl der Permutationen bestimmt, die mit N Individuen vorgenommen werden können, wobei aber solche Permutationen wegfallen, die in einer Vertauschung zweier Individuen desselben Zustandes bestehen. Die Gesamtzahl aller möglichen Permutationen von N Individuen ist bekanntlich $N!$ (in Worten „N Fakultät"), wobei $N!$ das Symbol für das Produkt $[1.\ 2.\ 3. \ldots (N-1)\cdot N]$ bedeutet. Die Zahl der Permutationen, die dadurch möglich sind, daß die im ersten Zustand befindlichen Individuen untereinander vertauscht werden, ist $N_1!$, und so fort. Daher erhalten wir die statistische Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Zustandsverteilung, indem wir $N!$ zunächst durch $N_1!$ dividieren, weil ja alle Kombinationen, die durch Vertauschung von Individuen innerhalb der ersten Untergruppe entstehen, insgesamt doch nur eine einzige Komplexion darstellen (und nicht etwa $N_1!$ Komplexionen). Weiterhin haben wir durch $N_2!$ zu dividieren usw. Für die statistische Wahrscheinlichkeit, die wir mit W^* bezeichnen wollen, ergibt sich so der Ausdruck

$$W^* = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_i! \ldots}. \tag{132}$$

Aus der Vorstellung des Lichtquantengases läßt sich nun, wie im Jahre 1924 der indische Physiker Bose

zeigte[1]), in der Tat die fundamentale Planck sche Formel ableiten, sofern man sich erstens den einem Quantengase von dem Volumen Eins[2]) zuzuordnenden Impulsraum aus Zellen von der Größe h^3 zusammengesetzt denkt[3]) und zweitens die statistische Wahrscheinlichkeit in einer von der klassischen Theorie abweichenden Weise definiert.

Der Unterschied zwischen der klassischen und der Bose schen Statistik wird vielleicht am ehesten durch das vorhin betrachtete Beispiel klar, das sich auf zwei Zustände und drei Individuen bezog. Für dieses Beispiel kannte die klassische Statistik vier verschiedene Zustandsverteilungen, jedoch mit verschiedenem „Gewicht", wenn wir bei einer Zahl von m möglichen Komplexionen (also bei $W^* = m$) von m-fachem Gewicht sprechen. Diese vier Zustandsverteilungen sind für das betrachtete Beispiel:

$$\begin{cases} N_1 = 3, & N_2 = 0 \text{ mit einfachem Gewicht} \\ N_1 = 2, & N_2 = 1 \text{ mit dreifachem Gewicht} \\ N_1 = 1, & N_2 = 2 \text{ mit dreifachem Gewicht} \\ N_1 = 0, & N_2 = 3 \text{ mit einfachem Gewicht.} \end{cases}$$

Im Gegensatz zu der klassischen Auffassung schreibt nun die Bosesche Statistik allen diesen Zustandsverteilungen einheitlich nur ein einfaches Gewicht zu. Alle Verteilungen der Individuen über die Zustände sollen nach Bose gleich wahrscheinlich sein, genau so wie in der klassischen Statistik alle einzelnen Komplexionen (z. B. ab; c oder ac; b oder bc; a) untereinander

[1]) S. N. Bose, Zeitschr. f. Phys. 26, 1924, S. 178 und 27, 1925, S. 384.

[2]) Denn die Energie eines Hohlraums vom Volumen Eins ist ja mit der Energiedichte gleichbedeutend.

[3]) Vgl. das am Ende des dritten Kapitels Gesagte.

die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Infolgedessen muß man in der Boseschen Statistik statt von der Verteilung der Individuen über Zustandsgebiete von der Verteilung der Zustandsgebiete oder Zellen über die verschiedenen Besetzungsmöglichkeiten ausgehen. Sind N Individuen über Z Zustandsgebiete verteilt, so ist diese Verteilung in der klassischen Statistik durch die Z Zahlen $N_1, N_2 \ldots N_i \ldots$ charakterisiert, die es angeben, wieviel Individuen in jedem Gebiete sind. In der Boseschen Statistik erfolgt die Kennzeichnung der Verteilung durch $(N+1)$ Zahlen, nämlich $Z_0, Z_1 \ldots Z_j \ldots$, die es angeben, wieviel Zustandsgebiete oder Zellen mit 0, wieviel mit 1, wieviel mit 2, allgemein wieviel mit j Individuen besetzt sind; dabei muß

$$\sum_j Z_j = Z \tag{133}$$

sein.

Die statistische Wahrscheinlichkeit ergibt sich demnach in der Boseschen Statistik, abweichend von der klassischen Theorie, zu

$$W = \frac{Z!}{Z_0!\, Z_1! \ldots Z_j! \ldots}. \tag{134}$$

Betrachten wir z. B. in dem früher behandelten speziellen Falle, in dem $N = 3$, $Z = 2$ war, die besondere Verteilung, wo zwei Individuen im ersten und eines im zweiten Zustand sind, so wird nach Gl. 132 die klassische Wahrscheinlichkeit (die mit dem „Gewicht" übereinstimmt)

$$W^* = \frac{3!}{2!\,1!} = 3.$$

Hingegen ist nach Gl. 134 die Bosesche Wahrscheinlichkeit, weil es bei der betrachteten Verteilung keine Zelle

mit der Besetzungszahl 0, eine mit der Besetzungszahl 1, eine mit der Besetzungszahl 2 und keine mit der Besetzungszahl 3 gibt,

$$W = \frac{2!}{1!\,1!} = 2\,.$$

Die Übereinstimmung, die zwischen den Gleichungen 132 und 134, sowie zwischen den Gleichungen 131 und 133 besteht, rechtfertigt die Übertragung der grundlegenden, in der klassischen Statistik gewonnenen Ergebnisse auf die Bosesche Statistik, sofern wir die Größen, die in der klassischen Theorie auf ein Individuum im i-ten Zustand bezogen wurden, in der Boseschen Statistik auf eine mit i Individuen besetzte Zelle beziehen. Eine fundamentale Formel der klassischen kinetischen Wärmetheorie besagt nun folgendes[1]): Ist ein Energiebetrag E über N Individuen bei der Temperatur T verteilt, und ist ε_i die Energie, die einem Individuum in dem durch den Index i gekennzeichneten Zustand zukommt, so muß im Zustande statistischen Gleichgewichts die Beziehung gelten:

$$\frac{E}{N} = \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}\,. \tag{135}$$

Wollen wir diese Gleichung für das Problem des Lichtquantengases verwerten, so beschränken wir uns innerhalb des Gases zunächst auf die Betrachtung derjenigen Lichtquanten, deren Frequenz in einem kleinen Inter-

[1]) Vgl. z. B. des Verfassers „Einführung in die theoretische Physik“ (3. und 4. Auflage, Berlin-Leipzig 1923/24), Bd. II, § 132, Gl. 16 und § 142, Gl. 2.

vall zwischen ν und $\nu + d\nu$ liege. Nach dem vorhin Gesagten haben wir in der BOSE-Statistik unter ε_i die Energie zu verstehen, die einer mit i Lichtquanten von der Frequenz ν besetzten Zelle zukommt. Es ist daher

$$\varepsilon_i = ih\nu \tag{136}$$

zu setzen, und infolgedessen wird

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum_{n=0}^{n=Z} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}.$$

Nun ist nach der bekannten Summenformel für unendliche geometrische Reihen (falls $|y| < 1$ ist)

$$1 + y + y^2 + y^3 + \cdots = \frac{1}{1-y}.$$

Da die Reihe jedesfalls stark konvergiert[1]) und infolgedessen die obere Grenze der Summe statt mit Z mit Unendlich angenommen werden kann, wird daher

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \tag{137}$$

Differentiieren wir diese Gleichung partiell nach der Temperatur, und multiplizieren wir nachher beide Seiten mit kT^2, so finden wir

$$\sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2}. \tag{138}$$

Wir dividieren nun die Gl. 138 durch die Gl. 137. Die linke Seite muß dann nach Gl. 135 den Mittelwert der

[1]) Der Quotient $h\nu/kT$ ist für sichtbares Licht bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 50.

Energie darstellen, der einer einzelnen Zelle zukommt. Dieser Mittelwert, der mit $\bar{\varepsilon}$ bezeichnet werde, ergibt sich demnach zu

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad . \tag{139}$$

Andererseits betrachten wir den Impulsraum, den wir dem gesamten Lichtquantengas (bestehend aus Lichtquanten aller Frequenzen) gemäß der Beziehung zuzuordnen haben, daß der Impuls

$$p = \frac{h\nu}{c}$$

ist. Alle Zellen des Impulsraumes, die einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ entsprechen, müssen in einer Kugelschale liegen, die von den beiden Radien

$$r_1 = \frac{h}{c}\nu, \; r_2 = \frac{h}{c}(\nu + d\nu)$$

begrenzt wird. Das Volumen dieser Kugelschale ist

$$4\pi r_1^2 (r_2 - r_1) \quad \text{oder} \quad 4\pi \frac{h^3}{c^3} \nu^2 d\nu \, .$$

Da die einzelne Zelle des Impulsraumes nach unserer Voraussetzung die Größe h^3 hat, ist somit die Zahl der Zellen in dieser Kugelschale $Z d\nu$, wobei

$$Z = \frac{4\pi\nu^2}{c^3} \tag{140}$$

ist. Andererseits muß aber, wenn wir bei den Lichtquanten (infolge der Transversalität der Lichtwellen) zwei zueinander senkrechte Polarisationszustände unterscheiden,

$$2 Z \bar{\varepsilon} = u_\nu \tag{141}$$

sein, und so ergibt sich in der Tat die PLANCKsche Formel (Gl. 130). Es sei im übrigen darauf hingewiesen, daß man die PLANCKsche Formel auch auf Grund des RAYLEIGH-JEANSschen Prinzips (vgl. das dritte Kapitel) erhält, wenn man einer jeden Eigenschwingung eine Energie zuschreibt, die ein ganzzahliges Vielfaches eines Energieelementes ($h\nu$) ist[1]). Nennen wir die ganze Zahl n, so treten also in der BOSEschen Statistik an die Stelle der n-quantigen Eigenschwingungen mit n Lichtquanten besetzte Zellen des Impulsraumes.

Die BROGLIEsche Theorie der Materiewellen legte nun EINSTEIN[2]) den Gedanken nahe, eine Gastheorie zu entwerfen, deren Formeln ebenso aus der BOSEschen Statistik resultieren sollten, wie die der früheren Gastheorie aus denen der klassischen Statistik. Die Abweichungen der EINSTEINschen Gastheorie von der klassischen bestehen im wesentlichen darin, daß in klassischen Formeln, die den Ausdruck $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ enthalten, dieser Ausdruck durch den folgenden, komplizierteren ersetzt ist:

$$\frac{1}{Be^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}, \tag{142}$$

wobei B eine Funktion der Temperatur bedeutet.

Die auf Grund dieser Formel sich ergebenden Abweichungen sind im allgemeinen belanglos. Sie gewinnen

---

[1]) Vgl. z. B. die Ableitung, die der Verfasser dieser Schrift bereits 1921 in der ersten Auflage seiner „Einführung in die theoretische Physik" gab (Gl. 6 des § 106 in der ersten, Gl. 6 des § 139 in der dritten und vierten Auflage).

[2]) A. EINSTEIN, Sitz.-Ber. der Berlin. Akad. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 18.

eine Bedeutung erst für extrem tiefe Temperaturen, für die auch die „idealen" Gase eine nach der klassischen Theorie nicht erklärbare „Entartung" zeigen. Im übrigen ist aber die Einsteinsche Gastheorie in der letzten Zeit in den Hintergrund gegenüber einer anderen Gastheorie getreten, die auf Grund des Paulischen Prinzips der italienische Physiker Fermi schuf.

Vierzehntes Kapitel.

Die Fermische Statistik.

Da das Paulische Prinzip für die verschiedenquantigen Elektronengruppen maximale Besetzungszahlen ergibt; da die Vorstellung der Materiewellen für ein in einen Behälter eingeschlossenes Gas notwendigerweise zu der Folgerung einer Quantisierung der Translations-Energie führt; da endlich die Bosesche Statistik die Frage der Besetzungszahlen der Zellen in den Vordergrund gerückt hatte; so lag der Gedanke nahe, das Paulische Prinzip auch für die statistische Theorie der Gase zu verwerten. In Durchführung dieser Idee ist im Jahre 1926 die Fermische Theorie der Gasentartung[1]) entstanden. Sie ist auf die Annahme gegründet, daß in einem Gase höchstens eine Molekel mit vorgegebenen Quantenzahlen vorhanden sein könne.

Sehen wir von den inneren Bewegungen der Molekeln ab, beschränken wir uns also auf einatomige Molekeln, die sich überdies durchweg im Grundzustand befinden

[1]) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **36**, 1926, S. 902.

mögen[1]), so liegt es (in Analogie zu den Betrachtungen des dritten Kapitels) nahe, jeder Molekel, ihren drei Freiheitsgraden entsprechend, drei Quantenzahlen (n_1, n_2, n_3) zuzuordnen; die Energie der Molekel kann dann gleichgesetzt werden

$$\varepsilon_n = h\nu\,(n_1 + n_2 + n_3) = nh\nu\,, \tag{143}$$

wobei ν eine Grundfrequenz bedeutet. Es entsteht nun zunächst die Frage, durch wieviel Komplexionen der Energiewert $nh\nu$ bei einer einzelnen Molekel realisiert werden kann. Diese Komplexionszahl, die wir s nennen wollen, stimmt offenbar mit der Zahl derjenigen Lösungen überein, die die diophantische Gleichung

$$n_1 + n_2 + n_3 = n$$

für nicht negative ganzzahlige Werte von n_1, n_2, n_3 besitzt. Um die Zahl der Lösungen zu bestimmen, müssen wir bedenken, daß mit den willkürlichen Werten von n_1 und n_2 der Wert von n_3 bereits festgelegt ist. Da n_2 auch den Wert null annehmen, aber nie negativ werden kann, bestehen somit bei $n_1 = 0$ insgesamt $(n + 1)$ Möglichkeiten für n_2, bei $n_1 = 1$ noch n Möglichkeiten, bei $n_1 = (n - 1)$ noch zwei Möglichkeiten (nämlich $n_2 = 1$ oder $n_2 = 0$), hingegen nur noch eine einzige (nämlich $n_2 = 0$) für $n_1 = n$. Wir finden somit

$$s = (n + 1) + n + (n - 1) + \cdots + 2 + 1$$

oder, da die Summe aller ganzen positiven Zahlen von 1 bis x bekanntlich gleich $x\,(x + 1)/2$ ist,

$$s = \frac{(n + 1)\,(n + 2)}{2}\,. \tag{144}$$

[1]) Überdies müssen wir annehmen, daß der Grundzustand nicht magnetisch zerlegbar sei.

In einem Gas könnten somit nach der Fermischen Annahme

höchstens 1 Molekel mit der Energie 0
höchstens 3 Molekeln mit der Energie $h\nu$
höchstens 6 Molekeln mit der Energie $2h\nu$
höchstens 10 Molekeln mit der Energie $3h\nu$
höchstens 15 Molekeln mit der Energie $4h\nu$

vorkommen, und so fort. Die Energie eines Gases, das beispielsweise aus der geringen Zahl von nur 40 Molekeln zusammengesetzt wäre, könnte danach überhaupt nicht unter

$$1.0 + 3.1 + 6.2 + 10.3 + 15.4 + 5.5,$$

also nicht unter 130 Energieelemente ($h\nu$) sinken. Aus der Übertragung des Paulischen Prinzips in die Statistik folgt demnach notwendigerweise, daß ein Gas auch bei dem absoluten Nullpunkt Energie besitzen muß. Die Energieverteilung der Molekeln müßte hierbei eine gewissermaßen schalenartige Anordnung zeigen — in Analogie zu der schalenförmigen Struktur des Planeten-Elektronen-Systems in den Atomen[1]).

Eine bestimmte Zustandsverteilung wird nun wiederum durch Angabe der Zahlen N_i beschreibbar sein, wenn N_i die Zahl der Molekeln bedeutet, deren Energie gleich $ih\nu$ ist. Aber im Gegensatze zu der klassischen Statistik unterliegen in der Fermischen Theorie die Zahlen N_i der Beschränkung, daß

$$N_i \leqq Q_i \tag{145}$$

[1]) Den vollen Besetzungszahlen der Elektronengruppen 2, 8, 18, 32 usw. entsprechen eben in der Fermischen Statistik die Zahlen 1, 3, 6, 10, 15 und so fort.

sein muß, wenn wir zur Abkürzung

$$\frac{(i+1)(i+2)}{2} = Q_i \tag{146}$$

setzen. Wenn es nun im Gase N_i Molekeln mit der Gesamtquantenzahl i (also der Energie ihv) gibt, während es maximal Q_i solcher Molekeln geben kann, so ergibt sich nach einer elementaren Regel der Kombinatorik die statistische Wahrscheinlichkeit, solange wir nur die Molekeln von der Gesamtquantenzahl i betrachten, zu[1])

$$\binom{Q_i}{N_i}.$$

Für die Gesamtverteilung ergibt sich daher die statistische Wahrscheinlichkeit im Fermischen Sinne, die mit W_F bezeichnet werde, zu

$$W_F = \binom{Q_0}{N_0}\binom{Q_1}{N_1}\binom{Q_2}{N_2}\cdots\binom{Q_i}{N_i}\cdots = \Pi\binom{Q_i}{N_i}. \tag{147}$$

Auf Grund dieser Formel können nun die Berechnungen in analoger Weise wie in der klassischen oder Boseschen Statistik durchgeführt werden. Die Ergebnisse, zu denen sie führen, sind recht kompliziert; aber sie nehmen einfachere Formen für die beiden Grenzfälle schwacher und starker Entartung an. Die Zustandsgleichung eines idealen Gases lautet bekanntlich nach der klassischen Theorie:

$$p = NkT, \tag{148}$$

wenn p den Druck und N die Zahl der Molekeln pro Volumeinheit bedeuten. Die Fermische Theorie ergibt

[1]) Bekanntlich bedeutet

$$\binom{n}{k} = \frac{n(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{1.2.3\ldots k}.$$

nun für den Grenzfall schwacher Entartung die Zustandsgleichung in der Form

$$p = NkT\left[1 + \frac{1}{16}\frac{h^3 N}{(\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}\right], \tag{149}$$

wobei m die molekulare Masse ist. Nach dieser Gleichung ist also der Druck größer als nach der klassischen Theorie[1]). Für Helium bei 5° abs. und einem Druck von 10 Atm. würde die Abweichung ungefähr 15% betragen.

In dem Grenzfall großer Entartung führt die Fermische Theorie zu der Zustandsgleichung

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{h^2 N^{\frac{5}{3}}}{m} + \frac{2^{\frac{4}{3}}\pi^{\frac{8}{3}}}{3^{\frac{5}{3}}}\frac{m N^{\frac{1}{3}} k^2 T^2}{h^2} + \cdots \tag{150}$$

---

[1]) Die Abweichungen der Fermischen Gastheorie von der klassischen und der Einsteinschen lassen sich ganz grob derart beschreiben, daß an die Stelle des klassischen Ausdrucks

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

in der Einsteinschen Theorie (vgl. Formel 142) der Ausdruck

$$\frac{1}{Be^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1},$$

hingegen in der Fermischen Theorie der Ausdruck

$$\frac{1}{Ae^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$

tritt. B bedeutet eine Funktion der Temperatur, ebenso A, und zwar ist, wie Heitler und Pauli zeigten,

$$ln A = -\frac{\mu}{kT},$$

wenn μ in Gibbsscher Bezeichnung das thermodynamische Potential, bezogen auf die Masseneinheit der Elektronen, bedeutet.

Aus dieser Formel geht hervor, daß auch für $T = 0$ das Gas einen Druck aufweisen, daß es also nicht nur eine Nullpunktsenergie, sondern auch einen Nullpunktsdruck geben muß. Bemerkenswert ist auch die Formel, die im Falle großer Entartung FERMI für die spezifische Wärme (bei konstantem Volumen) erhält, nämlich

$$c_v = \frac{2^{\frac{4}{3}}\pi^{\frac{8}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \frac{m k^2 T}{h^2 N^{\frac{2}{3}}} + \cdots \tag{151}$$

Die spezifische Wärme verschwindet demnach bei dem absoluten Nullpunkt, während sie sonst bei großer Entartung der absoluten Temperatur proportional ist[1]).

Ein sehr bedeutungsvolles Anwendungsgebiet der FERMIschen Statistik wurde im Jahre 1927 durch SOMMERFELD[2]) in der Elektronentheorie der Metalle entdeckt. Die Vorstellung, daß sich die in einem Metall enthaltenen freien Elektronen, die die Elektrizitäts- und Wärmeleitung der Metalle verursachen, wie ein Gas verhalten, stößt, so naheliegend auch eine solche Hypothese ist, auf unüberwindliche Schwierigkeiten vom Standpunkte der klassischen Statistik. Nach dieser müßte nämlich bei der Temperatur T jedes freie Elektron ebenso wie eine einatomige Molekel die kinetische Energie $3\,kT/2$ besitzen. Die freien Elektronen müßten also nach der

---

[1]) Die FERMIsche Gastheorie ergibt auch, wie nur nebenbei bemerkt sei, den STERN-TETRODEschen Wert für die absolute Entropie des Gases, nämlich

$$S = Nk\left[\frac{3}{2}\ln T - \ln N + \ln \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right]$$

(wobei e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet).

[2]) A. SOMMERFELD, Zur Elektronentheorie der Metalle, Naturwiss. 15, 1927, S. 825; Zeitschr. f. Phys. 47, 1928, S. 1.

klassischen Statistik jedenfalls einen merklichen Beitrag zu der spezifischen Wärme der Metalle liefern, welche Folgerung aber in offenkundigem Widerspruch zu der Erfahrung steht.

Diese Schwierigkeit fällt nun, wie SOMMERFELD zeigte, weg, wenn man auf die freien Elektronen die FERMIsche Statistik anwendet. Denn da die Masse eines Elektrons rund 1800 mal kleiner ist als die Masse des leichtesten Atoms, so müßte sich nach der FERMIschen Theorie das Elektronengas bei Zimmertemperatur in einem Zustand vollkommener Entartung befinden. In der Tat folgt ja für den Grenzfall schwacher Entartung aus Gl. 149, daß bei gleicher Temperatur und Teilchenzahl das Korrektionsglied für das Elektronengas einige Hunderttausend mal größer sein müßte als für Heliumgas. Im Zustand großer Entartung ist aber wieder nach Gl. 151 die spezifische Wärme der Masse proportional und daher infolge der geringen Masse der Elektronen ziemlich unbedeutend neben der spezifischen Wärme der Metalle selbst[1]).

Die Anwendung der FERMIschen Statistik auf das Elektronengas führt, wie SOMMERFELD zeigte, zunächst zu dem bekannten WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz, wonach das Verhältnis zwischen dem Wärmeleitvermögen und dem elektrischen Leitvermögen eines Metalls der absoluten Temperatur universell proportional ist. Ein in diesem Gesetz auftretender Zahlenfaktor war in der ur-

[1]) Während nach der klassischen Statistik der Beitrag der freien Elektronen zu der spezifischen Wärme der Metalle $3\,R/2$ wäre, wenn R die Gaskonstante bedeutet und die spezifische Wärme auf ein Mol bezogen wird, ist nach der FERMIschen Statistik dieser Beitrag bei Zimmertemperatur nur etwa $R/100$.

sprünglichen Elektronentheorie der Metalle zu 3, später in exakter klassisch-statistischer Berechnung zu 2 ermittelt worden, während er sich auf Grund der Fermischen Statistik zu $\frac{1}{3}\pi^2$, also zu ungefähr 3,3 ergibt. Der letzte der drei Werte ist derjenige, der mit den Messungsergebnissen am besten übereinstimmt. Auch auf die Theorie der Kontaktpotentiale, sowie des Thomson- und des Peltier-Effektes[1]) hat Sommerfeld die Fermische Statistik des Elektronengases erfolgreich angewendet. Wie Sommerfeld zu zeigen vermochte, werden für diese Effekte die Größenordnung und die Temperaturabhängigkeit durch die Fermische Statistik richtig wiedergegeben. Ein besonderer Gewinn der neuen Theorie besteht darin, daß sie, im Gegensatze zu den früheren Theorien, besondere Hypothesen über die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronen und den Atomresten des Metalls als überflüssig erscheinen läßt.

Fünfzehntes Kapitel.

Die Einwirkung von Licht- und Materiewellen auf Atome.

Zu den wichtigsten Anwendungen, die die Wellenmechanik schon bald nach ihrer Begründung gefunden hat,

---

[1]) Der Peltier-Effekt besteht bekanntlich darin, daß, wenn man einen Strom durch einen aus zwei Metallen gebildeten Kreis gehen läßt, an der einen Lötstelle Erwärmung und an der anderen Abkühlung eintritt. William Thomson hat wiederum gezeigt, daß auch in einem und demselben Metall thermische Effekte dann auftreten, wenn ein Strom zwischen Stellen von verschiedener Temperatur fließt.

gehören die Probleme, die sich aus der Wechselwirkung zwischen Atomen und Lichtwellen ergeben. Als geeignete Grundlage für die Behandlung solcher Fragen erwies sich die Schrödingersche Gleichung in einer Erweiterung, die auch die Abhängigkeit des Feldskalars von der Zeit berücksichtigt. Diese Gleichung, die hier zunächst noch ohne Begründung angegeben werde[1]), hat die folgende Form:

$$\Delta S - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V S = 0. \qquad (152)$$

In dieser Gestalt wurde die wellenmechanische Grundgleichung von Schrödinger zunächst auf das Problem der Dispersion angewendet[2]).

Wenn ein Atom in ein homogenes und synchron schwingendes elektrisches Wechselfeld gebracht wird — und als ein solches kann jedesfalls eine linear polarisierte, monochromatische Lichtwelle angesehen werden —, so erscheint die potentielle Energie V_0 des ungestörten Atoms durch das Wechselfeld noch um ein Glied V^* vermehrt, dem die folgende Form gegeben werden kann:

$$V^* = -F \cos(2\pi\nu t) \sum e_i z_i .$$

Dabei bedeuten F die elektrische Feldstärke, ν die Frequenz der Lichtwelle und e_i und z_i die Ladungen und z-Koordinaten der Teilchen des Atoms, wofern die Schwingungsebene der Lichtwelle als x-y-Ebene gewählt wird; $\sum e_i z_i$ ist also das Moment des ungestörten Atoms. Die

[1]) Wegen der Begründung vgl. Kap. XVIII.

[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 81, 1926, S. 139; bzw. Abhandlungen zur Wellenmechanik, Leipzig (Barth) 1927.

Gleichung, auf die die Dispersionstheorie zu gründen ist, ergibt sich demnach in der folgenden Form:

$$\Delta S - \frac{8\pi^2 m}{h^2}[V_0 - F\cos(2\pi\nu t)\sum e_i z_i]S - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial S}{\partial t} = 0\,. \tag{153}$$

Für $F = 0$ geht diese Gleichung in die des ungestörten Atoms über, für das die Eigenwerte (also Energiestufen) und Eigenfunktionen als bekannt anzunehmen sind. Das physikalische Dispersionsproblem erscheint somit auf die mathematische Aufgabe zurückgeführt, bei bekannten, dem Spezialfall $F = 0$ entsprechenden Lösungen die allgemeineren Eigenfunktionen und Eigenwerte zu ermitteln. Auf dieses rein mathematische Problem möge hier nicht näher eingegangen werden.

Schrödinger macht nun die von ihm auch anderweitig verwertete Annahme, daß das Quadrat des Betrages des Feldskalars, genauer gesagt, das Produkt aus der komplexen Größe S und der ihr konjugierten S^* nichts anderes als die elektrische Ladungsdichte darstelle (vgl. Kap. XI). Die Ladungsdichte erscheint also zugleich mit den Eigenfunktionen gegeben, und damit läßt sich auch leicht das resultierende elektrische Zusatzmoment berechnen; auf dessen Oszillationen beruht aber die Sekundärstrahlung, die durch die primäre einfallende Lichtwelle hervorgerufen wird. Das Zusammenwirken der sekundären mit der primären Strahlung hat es eben zur Folge, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle verändert erscheint, und zwar in einem Grade, der wiederum von der Frequenz abhängt, so daß das bekannte Phänomen der Dispersion eintritt.

Für das resultierende elektrische Zusatzmoment ergibt die Schrödingersche Theorie, wofern sich das von der Lichtwelle getroffene Atom in dem k-ten Zustand befand, den folgenden Ausdruck:

$$(154)\quad M = a_{kk} + 2F\cos(2\pi\nu t)\sum_n \frac{(E_n - E_k)\,a_{kn}b_{kn}}{(E_n - E_k)^2 - h^2\nu^2}.$$

Dabei stellt die Größe a_{kk}, die die Wahrscheinlichkeit des Verweilens im k-ten Zustand mißt, eine von der Zeit unabhängige Größe dar, so daß für die Dispersion nur das zweite Glied der rechten Seite der Gl. 154 in Betracht kommt; a_{kn} und b_{kn} sind Größen, auf deren mathematische Bedeutung hier nicht näher eingegangen werden kann, die aber im wesentlichen die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Überganges zwischen dem k-ten und n-ten Zustand bestimmen.

Die Gl. 154 läßt deutlich die Unhaltbarkeit der sogenannten „klassischen" Dispersionstheorie erkennen, die die Schwingungs- oder Umlaufsfrequenzen des Elektrons als für die Lichtzerstreuung maßgebend angesehen hatte. Aus der Gl. 154 geht hervor, daß ganz allgemein die sekundäre Strahlung nicht von diesen „klassischen" Frequenzen abhängt, sondern von den spektralen Frequenzen des getroffenen Atoms; und zwar von sämtlichen quantentheoretisch möglichen Frequenzen, ohne daß diese indessen wirklich aufzutreten brauchten. Im wesentlichen ist diese Erkenntnis bereits im Jahre 1921 von Ladenburg[1]) gewonnen worden, der auch die Abhängigkeit des Zählers der Dispersionsformel von den Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelte. Ladenburg berücksichtigte allerdings nur diejenigen Glieder der Dispersionsformel,

[1]) R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. 4, 1921, S. 451.

für die $n > k$ ist, die also Absorptionen von Lichtquanten durch die Atome entsprechen. Erst KRAMERS[1]) hat auch die sogenannten negativen Glieder eingeführt, nämlich diejenigen, für die $n < k$ ist, die also Emissionsvorgängen entsprechen. Dadurch hat KRAMERS die vollständige Dispersionsformel gewonnen, deren exakte Begründung dann durch die Quanten- und Wellenmechanik geliefert wurde.

Aus der Dispersionsformel vermochten KRAMERS und HEISENBERG[2]) auch zu deduzieren, daß die sekundäre Strahlung auch Licht von einer der Kombinationsfrequenzen

$$\nu \pm \nu(n, k)$$

enthalten könne[3]), wenn $\nu(n, k)$ eine der spektralen Eigenfrequenzen ist. In der Tat scheint ein derartiger Fall bei einem merkwürdigen Effekt vorzuliegen, der im Jahre 1928 von dem indischen Physiker RAMAN entdeckt wurde und der nach diesem benannt wird. RAMAN[4]), der durch verschiedene Flüssigkeiten primäres Licht einer Quarzquecksilberlampe hindurchsandte, fand in dem Spektrum der Streustrahlung scharfe Linien, deren Wellenlängen sowohl größer als auch kleiner waren als die der primären Strahlung. Überdies konnte er feststellen, daß die Frequenzunterschiede von der primären Frequenz unabhängig sind und daß bei Benzol eine der Frequenzdiffe-

[1]) H. A. KRAMERS, Nature **113**, 1924, S. 673.

[2]) H. A. KRAMERS und W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. **31**, 1925, S. 681.

[3]) Vor KRAMERS und HEISENBERG hat auf diese Möglichkeit bereits A. SMEKAL, Naturwiss. **11**, 1923, S. 873 hingewiesen.

[4]) C. V. RAMAN und H. P. KRISHNAN, Nature **121**, 1928, S. 501; Indian Journal of Physics **2**, 1928, S. 1 und 399.

renzen mit einer anderweitig bekannten ultraroten Eigenfrequenz der Benzol-Molekel übereinstimmt.

Resonanz ist auf Grund der Dispersionsformel ganz allgemein dann zu erwarten, wenn die Frequenz des primären Lichtes mit einer spektralen Frequenz des Atoms übereinstimmt. Die Resonanzenergie wird jedoch (im Gegensatze zu der Formel) nicht unendlich, da die Gl. 154 nur angenähert gilt und Vernachlässigungen, die bei ihrer Ableitung gemacht werden, im Falle vollkommener Resonanz unzulässig werden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß mit dem elektrischen Zusatzmoment des Atoms auch die auf das Atom bezogene Arbeit gegeben ist, die das elektromagnetische Wellenfeld verrichtet und die gleich ist dem Produkte aus dem Moment, der Feldstärke und dem Kosinus des Winkels, den die Richtungen dieser beiden Vektoren miteinander einschließen. Diese Arbeit bedeutet aber nichts anderes als die Energie, die das einzelne Atom aus dem Lichtfelde absorbiert.

Die Schrödingersche Theorie der Dispersion gestattet, wie Wentzel[1]) und Beck[2]) erkannten, auch eine Anwendung auf den lichtelektrischen Effekt. Die Möglichkeit dieser Erweiterung ist dadurch gegeben, daß, wie schon früher (Kap. VII) erwähnt wurde, die Eigenwerte eines Atoms im allgemeinen zwei Bereiche bilden, einen diskontinuierlichen (diskreten) und einen kontinuierlichen. Jener entspricht den periodischen Elektronenbewegungen im Atom, dieser hingegen solchen aperiodischen Bewegungen, durch die ein Elektron aus dem Atom weggeführt wird. Bei dem Wasserstoffatom

[1]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **40**, 1926, S. 574; **41**, 1927, S. 828.

[2]) G. Beck, Zeitschr. f. Phys. **41**, 1927, S. 443.

bedeutet der diskrete Eigenwertbereich negative Energie und Ellipsenbahnen, der kontinuierliche hingegen positive Energie und Hyperbelbahnen. Ergibt also in einem besonderen Falle (bei genügend großer Frequenz des primären Lichtes) die SCHRÖDINGERsche Dispersionsgleichung einen Energiewert des kontinuierlichen Bereiches, so erscheint durch die Gleichung die Loslösung eines Elektrons, also ein lichtelektrischer Effekt, beschrieben. Von dem getroffenen Atom geht dann, wie die theoretische Deduktion ergibt, eine kugelförmige Materiewelle aus, die im Sinne der schon besprochenen statistischen Interpretation BORNS für die verschiedenen Richtungen die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photoelektrons festlegt.

Die Berechnungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, führen zunächst, wie WENTZEL und BECK zeigten, zu der im wesentlichen schon viel früher von EINSTEIN aufgestellten Beziehung, daß die kinetische Energie des Photoelektrons der Summe aus $h\nu$ und einem der diskreten Energie-Eigenwerte des Atoms gleich ist. Die Elektronenemission muß, wie die Rechnungen weiter zeigen und wie auch durch das Experiment bestätigt wird, in der Richtung des elektrischen Lichtvektors ein Maximum haben, während sich sonst die Intensität in einer Richtung, die mit der des elektrischen Feldvektors einen Winkel ϑ einschließt, als zu $\cos^2\vartheta$ proportional ergibt.

Auch die Ausbeute des Photo-Effektes, nämlich die Zahl der in der Zeiteinheit austretenden Photoelektronen, konnte auf Grund der SCHRÖDINGERschen Dispersionstheorie berechnet werden; damit ist zugleich der Absorptionskoeffizient für Licht von der gegebenen pri-

mären Frequenz bestimmt. Die Rechnungen zeigen auch, daß Ausbeute und Absorption außer von der Frequenz und der chemischen Ordnungszahl wesentlich von der Nebenquantenzahl[1]) der Elektronen-Untergruppe abhängen, aus der das Photoelektron ausgelöst wird. Wegen ihrer Kompliziertheit konnten die Berechnungen des Photo-Effektes nur für den besonderen Fall durchgeführt werden, daß die Wechselwirkung zwischen dem loszulösenden Elektron und den anderen Elektronen desselben Atoms vernachlässigt werden darf, also nur für den Spezialfall der sogenannten Wasserstoffähnlichkeit[2]). Dieser Sonderfall ist am ehesten bei kernnahen Elektronen[3]) verwirklicht, so daß für eine experimentelle Prüfung der Theorie vor allem Beobachtungen an Röntgenstrahlen in Betracht kommen. Die mannigfachen Folgerungen aus der wellenmechanischen Theorie des Photoeffektes stehen mit den Ergebnissen der experimentellen Forschung durchwegs in guter Übereinstimmung.

In einem engen Zusammenhang mit dem Photoeffekt steht auch eine merkwürdige Erscheinung, die im Jahre 1925 von Auger[4]) entdeckt wurde. Er fand, daß unter Umständen ein Atom unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen auch gleichzeitig zwei Elektronen emittieren kann. Theoretisch läßt sich dieses Phänomen als eine Aufeinanderfolge von drei Vorgängen verstehen. Der erste ist (als gewöhnlicher Photoeffekt) die

---

[1]) Vgl. Kap. XII.

[2]) Denn das Wasserstoffatom enthält ja nur ein einziges Elektron.

[3]) Dies sind vor allem die einquantigen sogenannten *K*-Elektronen und die zweiquantigen *L*-Elektronen.

[4]) P. Auger, Journ. de Phys. **6**, 1925, S. 25; **6**, 1926, S. 183.

Loslösung eines inneren Elektrons durch ein Lichtquant der primären Röntgenstrahlung. Dieses Elektron gehöre beispielsweise der innersten Elektronengruppe des Atoms, der einquantigen sogenannten K-Gruppe an. Die durch seine Entfernung hervorgerufene Lücke bietet nun einem höherquantigen Elektron des Atoms die ihm sonst durch das Paulische Prinzip verwehrte Möglichkeit, in eine einquantige Bahn überzugehen, also auf ein tieferes Niveau zu fallen. Die dadurch freiwerdende Energie, die E' genannt werde, kann sich nun entweder in ein sekundäres Lichtquant $h\nu'$ verwandeln, was Emission einer Fluoreszenz-Röntgenlinie bedeutet, oder aber kann dieser Energiebetrag zu der Loslösung eines anderen Elektrons dienen, dessen Bindungsenergie kleiner als E' ist. Dieses verläßt dann das Atom als zweites Photoelektron, und zwar mit einer Geschwindigkeit, deren noch mit der halben Masse multipliziertes Quadrat der Differenz zwischen E' und der Bindungsenergie gleich ist.

Vom Standpunkte der Wellenmechanik wurde der sogenannte Auger-Effekt durch Wentzel[1]) und Fues[2]) untersucht. Sie zeigten im wesentlichen, daß von einem Atom, dem ein inneres Elektron entrissen wurde, eine kugelförmige Materiewelle ausgeht, die im Bornschen Sinne die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines „Auger-Elektrons" darstellt. Mit der so berechenbaren Wahrscheinlichkeit[3]) kann wiederum die anderweitig bekannte Wahrscheinlichkeit verglichen werden, die für die Umwandlung der Energie E' in ein

[1]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1927, S. 524.

[2]) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1927, S. 726.

[3]) Im wesentlichen ist diese Wahrscheinlichkeit durch das Quadrat des Betrages des Schrödingerschen Feldskalars bestimmt.

Lichtquant besteht. Das derart theoretisch ermittelte Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von strahlenden und strahlungslosen Quantensprüngen stimmt in befriedigender Weise mit demjenigen Verhältnis überein, das sich aus den Augerschen Experimenten über die Fluoreszenzausbeute absorbierter Röntgenstrahlen ergibt.

Durch die Wellenmechanik erscheint die Dispersion auch in einen Zusammenhang mit dem im Jahre 1923 entdeckten Compton-Effekt gebracht. Dieser besteht bekanntlich darin, daß bei der Streuung von monochromatischer Röntgenstrahlung durch feste Körper in dem Streuspektrum neben der ursprünglichen Linie noch eine verschobene Linie auftritt, deren Wellenlänge um den Betrag

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

vergrößert ist. Dabei bedeutet φ den Streuwinkel und λ_0 eine universelle Konstante von

$$0{,}0243 \text{ Å} \quad (= 2{,}43 \cdot 10^{-10} \text{ cm}).$$

Es ist dies die Wellenlänge, die derjenigen Frequenz entspricht, die, mit h multipliziert, die Eigenenergie eines Elektrons ($m c^2$) ergibt[1]). Überdies zeigt die experimentelle Beobachtung, daß in jedem Einzelfall, in dem ein Lichtquant gestreut wird, ein sogenanntes Rückstoßelektron das streuende Atom verläßt, und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, daß sich für den Streuungsvorgang in jedem Einzelfalle sowohl der Satz von der Erhaltung der Energie als auch der Satz von der Erhaltung des Impulses erfüllt zeigen (vorausgesetzt na-

[1]) Die Wellenlängenänderung ist also von der primären Wellenlänge unabhängig.

türlich, daß man dem Lichtquant eine Energie $h\nu$ und einen Impuls $h\nu/c$ zuschreibt).

Auf Grund der Lichtquantenhypothese ist es bereits A. H. Compton[1]) und Debye[2]) gelungen, die Wellenlängenänderung, die bei dem Compton-Effekt auftritt, richtig abzuleiten und mittels verschiedener Zusatzannahmen auch die Abhängigkeit der Intensität von dem Streuwinkel zu berechnen. Vom Standpunkte der neuen Quantenmechanik wurde der Compton-Effekt zuerst von Dirac[3]) und dann, unter Zugrundelegung der Schrödingerschen Methode, von Gordon[4]) behandelt. Beide Forscher erhielten, indem sie das Problem eines freien Elektrons unter dem Einfluß einer elektromagnetischen Welle betrachteten, für die Winkelverteilung der Intensität Beziehungen, die mit der Erfahrung noch etwas besser als die früher abgeleiteten übereinstimmen. Wentzel[5]) ging auf den Streuungsvorgang näher ein, indem er das streuende Elektron nicht als frei ansah, sondern seine Zugehörigkeit zum Atom berücksichtigte. Wentzel denkt sich den den Compton-Effekt verursachenden Streuvorgang nämlich so, daß die Absorption eines Lichtquants $h\nu$ durch ein Atom nachher von der Reemission eines Lichtquants $h\nu'$ von kleinerer Frequenz begleitet ist, so daß durch die Aufeinanderfolge der beiden Prozesse ein Elektron auf ein höheres Niveau gehoben wird. Wenn dieses dem kontinuierlichen Eigenwertbereich an-

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 1923, S. 483.

[2]) P. Debye, Phys. Zeitschr. **24**, 1923, S. 161.

[3]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 1926, S. 405.

[4]) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 1926, S. 117.

[5]) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1927, S. 1 und 779.

gehört, verläßt eben das Elektron als Rückstoßelektron das Atom. Die Gesamtheit der ν'-Werte (alle kleiner als die primäre Frequenz) ergibt andererseits ein kontinuierliches Spektrum, das sogenannte „inkohärente" Streuspektrum, und von diesem vermochte nun WENTZEL auf Grund der SCHRÖDINGERschen Dispersionstheorie zu zeigen, daß es ein scharf ausgeprägtes Intensitätsmaximum besitzen muß, wenn die Wirkung eines Lichtquants auf das streuende Elektron über die Anziehung des zugehörigen Atomkerns überwiegt. Das Intensitätsmaximum stellt die beobachtbare „verschobene" Linie dar, deren Wellenlängendifferenz sich mit demselben Werte wie in der früheren Theorie und gemäß dem experimentellen Befund ergibt. In befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert die WENTZELsche Theorie auch die Intensitätsverteilung der Streustrahlung, ferner das vor allem von der chemischen Ordnungszahl abhängige Verhältnis zwischen den Intensitäten der verschobenen und der unverschobenen Linie[1]) und ganz allgemein die Abhängigkeit der Intensität von den speziellen Eigenschaften der streuenden Atome.

Die SCHRÖDINGERsche Theorie ermöglicht endlich auch die Behandlung der Zusammenstöße zwischen Materieteilchen, also solcher Vorgänge, die im wesentlichen auf einer Einwirkung von Materiewellen auf Atome beruhen. Zu diesen Vorgängen gehören die schon in einem früheren Abschnitt (Kap. I) erwähnten, von FRANCK und HERTZ entdeckten Elektronenstöße, ferner die Zerstreuung von Elektronen und

[1]) Genauer gesagt, handelt es sich um das Intensitätsverhältnis zwischen der gesamten verschobenen und der unverschobenen Strahlung.

α-Strahlen bei ihrem Durchgang durch Materie (Gase oder Metallfolien), und endlich auch die in den Röntgenröhren vor sich gehende Umwandlung der Kathodenstrahlen in Röntgenstrahlen.

Das Problem des Elektronenstoßes wurde von BORN[1]) gelöst, indem er das System betrachtete, das man sich aus den N Elektronen des getroffenen Atoms und dem stoßenden Elektron als einem $(N+1)$sten Teilchen gebildet denken kann. Dabei sind die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Systems von N Elektronen als gegeben vorausgesetzt. Das sich so ergebende mathematische Problem unterliegt dann der Randbedingung, daß sich die Eigenfunktionen der für $(N+1)$ Teilchen aufgestellten Differentialgleichung im Unendlichen hinsichtlich der Koordinaten des stoßenden Elektrons wie bei einer ebenen Materiewelle verhalten müssen, hingegen bezüglich der Koordinaten der N Elektronen wie bei einem abgeschlossenen System. Die potentielle Energie setzt BORN der Summe aus der Energie des ungestörten Atoms und der Energie der Wechselwirkung gleich. Der zweite Betrag wird dabei als klein gegenüber dem ersten angenommen, so daß das Problem nach den üblichen Störungsmethoden behandelt werden kann.

Die Lösung, die BORN derart erhielt, beschreibt sowohl die elastische Reflexion des stoßenden Elektrons (wobei seine kinetische Energie ungeändert bleibt) als auch die unelastischen Reflexionen, bei denen das stoßende Elektron einen Energieverlust erfährt, der einer mit h multiplizierten Eigenfrequenz des gestoßenen Atoms

---

[1]) M. BORN, Zeitschr. f. Phys. **37**, 1926, S. 863 und **38**, 1926, S. 803.

gleich ist, und der zugleich das Atom zu der Emission der betreffenden spektralen Eigenfrequenz befähigt. Die Lösung, zu der Born gelangte, zeigt zugleich, daß ein Elektron des Atoms durch den Stoß auch auf eine Energiestufe des kontinuierlichen Eigenwertbereiches gehoben werden kann, was Ionisierung durch Elektronenstoß bedeutet. Endlich gestattet die Bornsche Theorie auch die Berechnung der Ausbeute der elastischen und unelastischen Stöße. Die Richtungsverteilung bei der Streuung von Elektronen und α-Strahlen durch Materie wurde vom wellenmechanischen Standpunkte aus von Wentzel[1]) und Gordon[2]) untersucht. Es ergab sich, daß nach der Wellenmechanik streng die sogenannte Rutherfordsche Verteilung gilt, die schon viel früher von Rutherford mittels klassischer Methoden abgeleitet worden war.

Sechzehntes Kapitel.

Die quantenmechanische Resonanz.

Da die Wellenmechanik allen Materieteilchen Schwingungsvorgänge zuordnet, so lag der Gedanke nahe, auf die Atomphysik in entsprechender Weise die Ergebnisse zu übertragen, die schon lange die allgemeine Schwingungslehre hinsichtlich des Zusammenwirkens gekoppelter Oszillationen geliefert hatte. Wenn zwei Schwingungen von gleicher Frequenz miteinander gekoppelt sind, so ist es ja (beispielsweise aus der Erscheinung der sogenannten sympathischen Pendel) bekannt, daß infolge der durch

[1]) G. Wentzel, Physik. Zeitschr. 29, 1928, S. 321.
[2]) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. 48, 1928, S. 180.

Schwebungen hervorgerufenen Verstimmung zwei verschiedene Schwingungen auftreten, deren eine höher, deren andere tiefer als die Einzelschwingungen liegt. Eine analoge Erscheinung ist vom wellenmechanischen Standpunkte aus bei allen Vorgängen zu erwarten, an denen zwei gleich beschaffene Materieteilchen[1]) beteiligt sind, zwischen denen irgendwelche Kräfte wirken.

Der vielleicht einfachste derartige Fall liegt bei dem neutralen Heliumatom vor, dessen Kern von zwei einander abstoßenden Elektronen umgeben ist. Nach dem vorhin Gesagten werden wir vermuten dürfen, daß an Stelle eines einheitlichen Termsystems, wie es von dem nur ein Elektron enthaltenden Wasserstoffatom geliefert wird, bei dem neutralen Helium infolge einer „Verstimmung" zwei gegeneinander verschobene Termsysteme auftreten. In der Tat zeigt dies die spektroskopische Erfahrung. Das Helium weist zwei voneinander getrennte Termsysteme auf, die ursprünglich sogar verschiedenen Modifikationen des Heliums, dem „Parhelium" und dem „Orthohelium" zugeschrieben wurden[2]). Lange Zeit hindurch galten Übergänge zwischen den beiden Systemen als unmöglich; erst im Jahre 1922 vermochte Lyman eine schwache Spektrallinie zu entdecken, die auf einer solchen „Interkombination" beruht.

---

[1]) Gleichen Werten der Masse entsprechen ja (vgl. z. B. Gl. 16) auch gleiche Frequenzwerte.

[2]) Das System des Parheliums besteht aus Singulettermen und enthält einen Grundzustand, in dem beide Elektronen einquantige *s*-Elektronen sind. Das Orthohelium weist ein Dublettsystem auf, dessen Grundterm zweiquantig ist.

Die exakten quantenmechanischen Berechnungen, die von HEISENBERG[1]) angestellt und von ihm auch auf Systeme mit beliebig vielen Elektronen verallgemeinert wurden, zeigten, daß die Koppelung zwischen den Elektronen ein Zerfallen des Energiestufensystems in eine bestimmte Zahl von Teilsystemen zur Folge hat, zwischen denen nur schwache Interkombinationen auftreten. Sie müssen nach der Theorie völlig für den Grenzfall verschwinden, daß der Elektronen-Spin vernachlässigt werden darf. Die schwache, von LYMAN entdeckte Interkombinationslinie des Heliums bestätigt so das Vorhandensein einer Eigenrotation der Elektronen.

Da die quantenmechanische Resonanz ganz allgemein auf einer Koppelung gleich beschaffener Materieteilchen beruht, so konnte HEISENBERG Resonanzerscheinungen mit Recht auch bei Molekeln vermuten, die aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzt sind. HEISENBERG vermochte derart in einfacher Weise eine früher rätselhafte Beobachtung aufzuklären, zu der die Untersuchung der Molekularspektren geführt hatte. Für diese Spektren ist bekanntlich das Auftreten von sogenannten Banden charakteristisch, deren Linien sich um eine Grundfrequenz gruppieren und wobei sich die Frequenzen der einzelnen, zu der Bande gehörigen Linien ergeben, indem in Formeln, die die Grundfrequenz und andere Konstanten enthalten, eine sogenannte Laufzahl der Reihe nach gleich 1, 2, 3, 4 usw. gesetzt wird. Auf Grund dieser Formeln zeigt sich nun eine merkwürdige Anomalie bei solchen Molekeln, die aus zwei gleichen Atomen bestehen. Entweder fällt nämlich bei sol-

---

[1]) W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. **38**, 1926, S. 411 und **41**, 1927, S. 239.

chen Molekeln jede zweite Linie völlig aus, oder aber sind die Linien der Banden abwechselnd stark und schwach. W. Heisenberg deutete diesen schon früher festgestellten Intensitätswechsel der Bandenspektren als einen Resonanzeffekt. Er zeigte, daß das Termsystem, das den Eigenfunktionen des Molekelproblems entspricht, in zwei Teilsysteme wie bei dem Heliumproblem zerfällt und daß die Linien einer Bande abwechselnd solche sind, die durch Kombination innerhalb eines Termsystems und durch Interkombination entstehen. Er zeigte ferner, daß die Interkombinationen ebenso wie bei dem Heliumproblem nur dann auftreten können, wenn den in der Molekel verbundenen Atomkernen eine Eigenrotation zukommt, während bei dem Fehlen einer solchen die Interkombinationen ausfallen müßten.

Die quantenmechanische Resonanz bietet also nicht nur eine Erklärung des Intensitätswechsels, sondern sie gestattet es auch, aus seiner Art Schlüsse auf die Kernstruktur zu ziehen. Es entspricht den theoretischen Erwartungen, daß das Ausfallen der zweiten Linie in den Bandenspektren von Helium und Sauerstoff beobachtet wird, während in den Bandenspektren von Wasserstoff und Stickstoff die Interkombinationen auftreten. Denn wenn man, ähnlich wie den Elektronen, auch den Protonen einen Spin zuschreibt, so wird man wohl bei dem aus vier Protonen und zwei Elektronen zusammengesetzten Heliumkern annehmen können, daß sich die magnetischen Momente dieser sechs Miniaturmagnete wechselseitig aufheben, und man wird dieselbe Annahme auch bei dem Sauerstoffkern machen können, der möglicherweise aus vier Heliumkernen aufgebaut ist, hingegen schwerlich bei den mit Protonen identischen Wasserstoff-

kernen und ebenso wenig bei Stickstoffkernen, die man sich offenbar aus drei Heliumkernen, zwei Protonen und einem Elektron aufgebaut zu denken hat[1]).

Zu noch viel bedeutenderen Folgerungen als auf spektroskopischem Gebiete führt indessen das quantenmechanische Schwebungsprinzip, wie HEITLER und LONDON[2]) erkannten, in der Frage der chemischen Bindungen. Die Quantentheorie der chemischen Valenz nahm ihren Ausgang von der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Wasserstoffatomen. Bezeichnen wir die beiden Kerne durch die Indizes a und b und die beiden Elektronen durch die Indizes 1 und 2, so kann man, von der SCHRÖDINGERschen Grundgleichung ausgehend, nach HEITLER und LONDON die Wellengleichung des Zwei-Wasserstoffatom-Problems in der folgenden Form aufstellen:

$$(155)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 S}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2 S}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2 S}{\partial z_1^2}+\frac{\partial^2 S}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2 S}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2 S}{\partial z_2^2}\\ &\quad+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left\{E-e^2\left[\frac{1}{r_{ab}}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{a1}}-\frac{1}{r_{a2}}\right.\right.\\ &\quad\left.\left.-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{b2}}\right]\right\}S=0. \end{aligned}\right.$$

Auf Grund dieser Gleichung[3]) berechneten HEITLER und LONDON die Wechselwirkungsenergie zweier im Grundzustand befindlicher neutraler Wasserstoffatome. Dies gelang ihnen durch Approximation, indem sie von den bekannten Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms im

[1]) Dies folgt aus dem Atomgewicht 14 in Verbindung mit der Kernladungszahl 7.

[2]) W. HEITLER und F. LONDON, Zeitschr. f. Phys. **44**, 1927, S. 455.

[3]) Es ist zu beachten, daß die potentielle Energie bei Anziehung negativ, bei Abstoßung positiv ist.

Grundzustand ausgingen und im wesentlichen das Problem als Störungsproblem behandelten. Die Rechnungen zeigten nun, daß man zufolge der auftretenden Resonanzschwebungen für die Wechselwirkung zwei verschiedene Lösungen erhält. Es ergibt sich das zunächst überraschende Resultat, daß zwei neutrale Wasserstoffatome auf zwei ganz verschiedene Weisen aufeinander einwirken können.

Im Falle der ersten Lösung, die wir kurz die α-Lösung nennen wollen, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron des einen Atoms dem anderen Atom angehöre. Im Falle der anderen Lösung — sie werde kurz die β-Lösung genannt[1]) — ist eine solche endliche Wahrscheinlichkeit nicht vorhanden. Die erste Lösung ergibt für die Wechselwirkungsenergie bei mittleren Abständen negative Werte, also Anziehung, die mit zunehmender Entfernung immer schwächer wird, hingegen bei geringem Abstand in Abstoßung übergeht. Die β-Lösung liefert für die Wechselwirkungsenergie nur positive Werte, bedeutet also beständige Abstoßung, so daß bei starker Annäherung der beiden Atome elastische Reflexion eintreten muß.

Die α-Lösung bietet nach Heitler und London die Erklärung der sogenannten homöopolaren Bindungen. Seit der Begründung der Elektronentheorie der Atome lag ja die Vorstellung nahe, daß alle chemischen Vor-

[1]) Aus mathematischen Gründen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, wird die α-Lösung die symmetrische, die β-Lösung die antisymmetrische genannt. Dem ersten Falle entsprechen nämlich solche Funktionen der Elektronenkoordinaten, die bei einer Vertauschung der beiden Elektronen das Vorzeichen ändern, während im zweiten Fall ein solcher Vorzeichenwechsel bei einer Vertauschung unterbleibt.

gänge auf elektrische Kräfte zurückzuführen seien[1]). Verhältnismäßig einfach ergab sich der Gedanke, die Molekeln als eine Verbindung von entgegengesetzt geladenen Ionen aufzufassen, also von Atomen, die entweder eigene Elektronen abgegeben oder fremde, überzählige aufgenommen und dadurch ihre Neutralität verloren haben. Neben solchen „heteropolaren" Bindungen zwischen je einem positiven und je einem negativen Ion mußten aber jedenfalls auch solche zwischen neutralen Atomen, also sogenannte homöopolare Bindungen angenommen werden, was ja schon aus der Tatsache hervorging, daß sich die Molekeln vieler Grundstoffe als zweiatomig erweisen.

Vom Standpunkte der älteren Quantentheorie erschien nun das Problem der Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Atomen als unbestimmt. Denn solange man die Zwischenkräfte nur auf Grund des Coulombschen Gesetzes erklären konnte, erschien es, etwa im Spezialfall zweier Wasserstoffatome, als unmöglich, die Wechselwirkung zu berechnen, wenn nicht auch die Phasen der beiden Atome bekannt sind, nämlich die Winkel, die in beiden Atomen der von dem Kerne zu dem umlaufenden Elektron gezogene Radius mit der Verbindungslinie der beiden Kerne einschließt. Diese Schwierigkeit entfällt durch die Wellenmechanik, die gewissermaßen die Elektronenbahn durch ein Kontinuum, durch die sogenannte Schrödingersche Ladungswolke ersetzt, in der alle möglichen Phasen gleichzeitig zusammengefaßt erscheinen. So vermag die Wellenmechanik die Abhän-

[1]) Diese Vorstellung, die schon im Jahre 1812 von Berzelius begründet wurde, wurde im Jahre 1916 von Kossel vom Standpunkt der Elektronentheorie erneuert.

gigkeit der Wechselwirkungsenergie vom Kernabstand zu liefern.

Diejenige Distanz, für die die Wechselwirkungsenergie ein Minimum wird, kann als der Kernabstand der normalen Wasserstoffmolekel angesehen werden, und der ihr entsprechende Minimalwert der Energie als die Dissoziationsenergie der Wasserstoffmolekel. Man gibt sie gewöhnlich in der Form der äquivalenten Spannung an, die, mit der Elektronenladung multipliziert, ihr gleich ist. HEITLER und LONDON fanden nun bereits auf Grund ihrer in erster Näherung durchgeführten Rechnungen, daß die Distanz, für die die Wechselwirkungsenergie ein Minimum wird, ungefähr 1½ mal so groß sein muß wie (nach der BOHRschen Theorie) der Radius der Elektronenbahn im normalen Wasserstoffatom, der seinerseits 0,532 Å ($5{,}32 \cdot 10^{-9}$ cm) beträgt. SUGIURA[1]), der die Approximation der HEITLER-LONDONschen Rechnungen weiterführte, ermittelte für den Kernabstand 0,80 Å und für die Dissoziationsspannung 3,2 Volt. WANG[2]) berechnete für die beiden Größen 0,74 Å und 3,8 Volt, während die tatsächlich beobachteten Werte 0,75 Å und 4,4 Volt betragen. Wenn man bedenkt, daß nur auf dem Wege äußerst schwieriger Approximationen die wellenmechanischen Berechnungen der Wasserstoffmolekel durchgeführt werden konnten, so muß wohl die erreichte Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als sehr befriedigend angesehen werden.

Während sich nun für die Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Wasserstoffatomen zwei verschiedene Lö-

---

[1]) Y. SUGIURA, Zeitschr. f. Phys. **45**, 1927, S. 484.

[2]) S. C. WANG, Phys. Rev. **31**, 1928, S. 579.

sungen ergeben, deren eine homöopolare Bindung bedeutet, erscheint, wie HEITLER und LONDON fanden, für die Wechselwirkung zwischen zwei im Grundzustand befindlichen neutralen Heliumatomen nur die β-Lösung möglich, die eine beständige Abstoßung darstellt. Die andere Lösung erweist sich als durch das PAULIsche Prinzip verboten, das eine homöopolare Molekelbildung bei Helium im Grundzustand verhindert[1]).

Der Gegensatz, der hinsichtlich der homöopolaren Bindungsmöglichkeiten zwischen Wasserstoff und Helium besteht, ist, wie LONDON[2]) erkannte, verallgemeinerungsfähig. Das PAULIsche Prinzip kann man ja auch dahin ausdrücken, daß es in einem Atom zwei, aber auch nie mehr als zwei Elektronen geben könne, die dieselbe Umlaufsbewegung aufweisen, die also in der Haupt- und Nebenquantenzahl und auch in der Orientierung der Bahnebene übereinstimmen[3]). Das Planetensystem eines Elektrons enthält im allgemeinen somit einerseits Paare übereinstimmender Elektronen, andererseits unter Umständen auch unpaarige Elektronen, denen sozusagen der andere Zwilling fehlt. Die homöopolare Bindung können wir nun mit LONDON als Paarung zweier miteinander übereinstimmender Elek-

[1]) Nur zwischen angeregten (also nicht im Grundzustand befindlichen) Heliumatomen erscheint eine Bindung möglich.

[2]) F. LONDON, Zeitschr. f. Phys. **46**, 1928, S. 455 und **50**, 1928, S. 24.

[3]) Im Sinne der Bezeichnungen des XII. Kapitels ist also Übereinstimmung in den Werten von n, l und m (l) gemeint. Der Begriff übereinstimmender Elektronen ist im folgenden demnach enger als der im XII. Kapitel gebrauchte Begriff äquivalenter Elektronen, für die zwar n und l gleich sind, jedoch die Werte von m (l) verschieden sein können.

tronen auffassen, die als unpaarige Elektronen verschiedenen Atomen angehören.

Die chemische Valenz eines Atoms erscheint somit durch die Zahl seiner unpaarigen Elektronen bestimmt. Andererseits ist die Quantenzahl des resultierenden Spins des Atoms (genauer gesagt seines Planetensystems) gleich der halben Zahl unpaariger Elektronen (weil dem Spin jedes einzelnen Elektrons die Quantenzahl $\pm \frac{1}{2}$ zukommt). Ist aber die Quantenzahl des resultierenden Spins $r/2$, so ist, wie aus der Atomtheorie bekannt ist, die Multiplizität der Spektralterme des Atoms durch $(r+1)$ gegeben; bei einem unpaarigen Elektron treten Dublett-Terme auf, bei zwei unpaarigen Elektronen Triplett-Terme, bei drei Quartett-Terme, und so fort. Die Londonsche Theorie führt also zu der Folgerung, daß die Valenz der um Eins erniedrigten spektralen Multiplizität gleich sein muß.

Ohne weiteres ist nun zunächst klar, daß die Zahl unpaariger Elektronen bei gerader chemischer Ordnungszahl selbst gerade sein muß und bei ungerader Ordnungszahl ungerade. Elemente einer geraden Vertikalreihe des periodischen Systems müssen somit gerade Valenzzahlen haben, die anderen Grundstoffe aber ungerade Valenz zeigen, was in der Tat durch die Erfahrung bestätigt wird.

Im Anschluß an das Paulische Prinzip ist andererseits bereits früher (Kap. XII) gezeigt worden, daß eine einquantige Elektronengruppe höchstens zwei, eine zweiquantige höchstens acht, eine dreiquantige höchstens achtzehn Elektronen enthalten kann. Halb so groß ist die Zahl der möglichen, untereinander verschiedenen Umlaufsbewegungen; sie ist ganz allgemein n^2 für eine n-quantige Gruppe, also eins für die einquantige, vier für die zwei-

quantige und neun für die dreiquantige. Im Grundzustand enthält die höchstquantige, die sogenannte äußere Elektronengruppe, wie aus der Theorie des Atombaues folgt, bei allen Atomen stets ein bis acht Elektronen. Die äußere Gruppe ist in der zweiten Periode des Grundstoffsystems zweiquantig, in der dritten dreiquantig, und so fort. Von der dritten Periode an können demnach sämtliche äußeren Elektronen unpaarig sein (wobei nur die Edelgase eine Sonderstellung einzunehmen scheinen). Anders ist es jedoch in der zweiten Periode (Lithium bis Neon). Für die äußeren Elektronen bestehen hier nach dem vorhin Gesagten nur vier untereinander verschiedene Umlaufsmöglichkeiten, und daher kann von sieben äußeren Elektronen nur eines unpaarig sein, und von sechs äußeren Elektronen können es nur zwei sein.

Die Londonsche Theorie führt so in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung zu der Folgerung, daß die der siebenten Vertikalreihe angehörigen Halogene ein-, drei-, fünf- und siebenwertig seien mit alleiniger Ausnahme des niedrigsten Halogens, des Fluors, das sich in der Londonschen Theorie als nur einwertig ergibt und auch tatsächlich nie eine andere Valenz aufweist. Ebenso ergibt sich aus der Londonschen Theorie, daß die Elemente der sechsten Vertikalreihe zwei-, vier- und sechswertig seien mit Ausnahme des Sauerstoffs, der nur zweiwertig auftreten könne, was wiederum durchweg durch die Erfahrung bestätigt wird[1]).

[1]) Es ist bemerkenswert, daß die Grundstoffe der fünften Vertikalreihe, bei denen die Einwertigkeit neben der Drei- und Fünfwertigkeit ganz in den Hintergrund tritt, auch in der Tat gemäß der Londonschen Regel nur Quartett- und Sextett-Terme, nicht aber Dublett-Terme zeigen.

Durch das Eingehen einer molekularen Bindung werden die Valenzen eines Atoms ganz oder teilweise abgesättigt. Es ist natürlich möglich, daß auch eine Molekel als solche (d. h. als einheitliches System gedacht) noch ungepaarte Elektronen enthält, in welchem Falle die ungesättigte Molekel als Radikal auftritt. Jedenfalls scheidet aber ein Elektron, das mit einem übereinstimmenden eines anderen Atoms gepaart ist, für eine weitere Valenzbetätigung aus. Kein bereits gepaartes Elektron kann überdies noch mit einem dritten eine Bindung eingehen. Die Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen sind übrigens jüngst (Herbst 1928) von LONDON[1]) auch auf den Fall des Drei-Atome-Problems und für die Wechselwirkung eines Atoms mit einer Molekel erweitert worden.

Als ein quantenmechanisches Resonanzphänomen ist von HEISENBERG[2]) auch die Erscheinung des Ferromagnetismus erkannt worden. Daß auch der Kernstruktur ähnliche quantenmechanische Effekte zugrunde liegen dürften wie dem Atombau und den molekularen Bindungen, hat schließlich BECK[3]) gezeigt. Die von ASTON bestimmten Isotopen lassen sich nämlich in ein einfaches System bringen, auf Grund von Gesetzmäßigkeiten, die schon wiederholt die Aufmerksamkeit der Physiker[4]) auf sich gelenkt hatten. Diese Gesetzmäßigkeiten, die auch Anhaltspunkte für den Aufbau der Atomkerne geben, lassen sich nach BECK zum Teil durch

---

[1]) F. LONDON, SOMMERFELD-Festschrift, Leipzig (Hirzel 1928), S. 104.

[2]) W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. **49**, 1928, S. 619.

[3]) G. BECK, Zeitschr. f. Phys. **47**, 1928, S. 407 und **50**, 1928, S. 458.

[4]) Vgl. z. B. W. A. HARKINS, Zeitschr. f. Phys. **50**, 1928, S. 97.

das Paulische Prinzip und den Elektronen-Spin erklären.

Siebzehntes Kapitel.

Die relativistische Verallgemeinerung der wellenmechanischen Grundgleichung.

In den bisherigen Betrachtungen wurde als Grundlage der Wellenmechanik die Schrödingersche Gleichung in derjenigen Form benutzt, die der nichtrelativistischen Mechanik entspricht. Um die wellenmechanische Grundgleichung in der relativistischen Form zu erhalten, müssen wir vom Satze von der Veränderlichkeit der Masse ausgehen. Verstehen wir unter m die Ruhemasse eines Elektrons[1]) und setzen wir wie schon früher zur Abkürzung

$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \beta ,$$

so ist die von der Geschwindigkeit abhängige Masse gleich βm, und daher sind die drei räumlichen Komponenten des Impulses

$$(156) \quad p_1 = \beta m v_x , \quad p_2 = \beta m v_y , \quad p_3 = \beta m v_z .$$

In der Relativitätstheorie tritt nun bekanntlich als vierte, gleichberechtigte Koordinate zu den drei räumlichen noch die mit der imaginären Einheit und der Lichtgeschwindigkeit multiplizierte Zeit (ict) hinzu. Indem wir die Geschwindigkeitskomponenten als zeitliche Differentialquo-

[1]) Die hier benutzte Art der Bezeichnung weicht von der in Kap. IV gebrauchten ab!

tienten der Koordinaten ansehen, gelangen wir so zu einer vierten Geschwindigkeitskomponente von dem Betrage ic und damit zu einer vierten Impulskomponente. Nennen wir sie ip_0, so ist also

$$p_0 = \beta c m . \tag{157}$$

Aus den Gl. 156 und 157 finden wir:

$$-p_0^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = -\beta^2 m^2 (c^2 - v^2) . \tag{158}$$

Es ist aber

$$\beta^2 (c^2 - v^2) = \beta^2 c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = c^2 ,$$

und somit ergibt sich die Beziehung:

$$-p_0^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m^2 c^2 = 0 . \tag{159}$$

In einem früheren Kapitel (Kap. X) ist nun bereits gezeigt worden, daß man die Impulskomponenten p_1, p_2, p_3 als Operatoren, und zwar als die mit $h/(2\pi i)$ multiplizierten partiellen Ableitungen nach den räumlichen Koordinaten deuten kann. Vom relativistischen Standpunkt ist somit ip_0 als partieller Differentialquotient nach (ict) zu interpretieren. In Verallgemeinerung der früheren Formel (117) finden wir

$$\begin{cases} p_0 = -\dfrac{h}{2\pi i c}\dfrac{\partial}{\partial t} \\ p_1 = \quad \dfrac{h}{2\pi i}\dfrac{\partial}{\partial x} \quad \text{usw.} \end{cases} \tag{160}$$

Es ist daher

$$-p_0^2 + p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right). \tag{161}$$

Wenn wir also die Gl. 159 als Operatorenrelation auffassen und auf den Schrödingerschen Feldskalar anwenden,

der ψ genannt werde,[1]), so erhalten wir die relativistische Wellengleichung in der folgenden Form[2]):

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \frac{4\pi^2 m^2 c^2}{h^2}\psi = 0. \tag{162}$$

Für den Fall eines elektromagnetischen Feldes läßt sich aus dem Energiesatz (worauf hier nicht näher eingegangen werde) folgern, daß der Operator p_0 zu ersetzen ist durch den Operator

$$P_0 = p_0 + \frac{e}{c}A_0, \tag{163}$$

wenn A_0 das auf ein Elektron bezogene elektrostatische Potential des äußeren Feldes ist. In Anwendung auf den Feldskalar bedeutet also

$$P_0\psi = -\frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{e}{c}A_0\psi. \tag{164}$$

In analoger Weise sind die Operatoren p_1, p_2, p_3 durch drei andere von folgender Bedeutung zu ersetzen:

$$P_1 = p_1 + \frac{e}{c}A_1 = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A_1 \tag{165}$$

usw., wobei A_1, A_2, A_3 die Komponenten des aus der klassischen Elektrizitätstheorie bekannten Vektor-

---

[1]) In früheren Kapiteln wurde der Feldskalar S genannt, da dort kleine griechische Buchstaben für Phase, Phasenkonstante usw. gebraucht wurden; die Bezeichnung ψ ist die allgemeiner übliche.

[2]) Die Gl. 162 wird häufig auch in der Form geschrieben:

$$\Box\psi - \frac{4\pi^2 m^2 c^2}{h^2}\psi = 0,$$

wobei das in der Relativitätstheorie übliche Operationssymbol

$$\Box = \Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}$$

gebraucht wird.

potentials sind. Aus dem elektrostatischen und dem Vektorpotential leiten sich bekanntlich die Komponenten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke (des äußeren Feldes) mittels der Beziehungen ab:

$$(166)\qquad \begin{cases} E_x = -\dfrac{\partial A_0}{\partial x}, \quad E_y = -\dfrac{\partial A_0}{\partial y}, \quad E_z = -\dfrac{\partial A_0}{\partial z}, \\ H_x = \dfrac{\partial A_3}{\partial y} - \dfrac{\partial A_2}{\partial z}, \quad H_y = \dfrac{\partial A_1}{\partial z} - \dfrac{\partial A_3}{\partial x}, \\ \qquad\qquad\qquad H_z = \dfrac{\partial A_2}{\partial x} - \dfrac{\partial A_1}{\partial y}. \end{cases}$$

Die Verallgemeinerung der wellenmechanischen Grundgleichung für den Fall des elektromagnetischen Feldes ergibt sich also, wie gleichzeitig SCHRÖDINGER[1]), GORDON[2]) und andere Forscher fanden, in der Form

$$(167)\qquad [-P_0^2 + P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 + m^2 c^2]\,\psi = 0,$$

wobei die Operatoren die vorhin angegebene Bedeutung haben.

Achtzehntes Kapitel.

Die Diracsche Theorie des Elektrons.

Die Analogie zwischen Lichtwellen und Materiewellen legt die Vermutung nahe, daß der Gleichung von SCHRÖDINGER und GORDON, die in den Operatoren quadratisch ist, eine primäre, hinsichtlich der Operatoren lineare Gleichung zugrunde liegen müsse; denn auch die Differentialgleichung zweiter Ordnung, die die wellenförmige Ausbreitung des Lichtes beschreibt, ist auf Differentialgleichungen erster Ordnung zurückführbar, nämlich auf

[1]) E. SCHRÖDINGER, Ann. d. Phys. **81**, 1926, S. 109 (auch Abhandlungen zur Wellenmechanik).

[2]) W. GORDON, Zeitschr. f. Phys. **40**, 1926, S. 117.

die bekannten MAXWELLschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes[1]). In der Tat ist es im Jahre 1928 DIRAC[2]) gelungen, Differentialgleichungen erster Ordnung zu gewinnen, die das Verhalten eines Elektrons im elektromagnetischen Felde richtig beschreiben, die dem Relativitätspostulat genügen, die zu der SCHRÖDINGERschen Gleichung als einem speziellen Näherungsfall führen und überdies auch das Phänomen des Elektronen-Spin aus sich heraus ergeben, ohne daß dieses Phänomen Gegenstand einer selbständigen Hypothese bilden müßte.

DIRAC gelangte zu seinen neuen Gleichungen, indem er für einen linearen Operator folgenden Ansatz wählte:

$$f \equiv p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 mc \tag{168}$$

und nun postulierte, daß das Produkt dieses Operators mit einem zweiten f', der sich von f nur durch das Vorzeichen des ersten Gliedes unterscheide, den Operator der relativistischen feldfreien Wellengleichung (s. Gl. 159) ergebe. Es soll also

$$\begin{aligned}(-p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 mc)(p_0 + \alpha_1 p_1 \\ + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 mc) = -p_0^2 + p_1^2 + p_2^2 \\ + p_3^2 + m^2 c^2\end{aligned} \tag{169}$$

sein, und somit soll für den feldfreien Fall die primäre Gleichung folgendermaßen lauten:

$$f\psi \equiv [p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \alpha_4 mc]\psi = 0. \tag{170}$$

Die Gl. 169 führt zu den Beziehungen

$$\alpha_\mu^2 = 1, \quad \alpha_\mu \alpha_\nu = -\alpha_\nu \alpha_\mu, \tag{171}$$

---

[1]) Vgl. hierzu eine Mitteilung von E. GUTH im Anzeiger der Wiener Akad. d. Wiss., math.-nat. Klasse 1928, S. 87.

[2]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 1928, S. 610 und **118**, 1928, S. 351.

wenn μ und ν zwei beliebige unter den vier Indizes 1, 2, 3, 4 bedeuten. Andererseits sind die α_μ Operatoren, die nicht auf die vier Koordinaten x, y, z, ict anzuwenden sind. Daraus folgt, daß die Funktion ψ außer von den vier Koordinaten noch von einer fünften Veränderlichen abhängen muß:

$$\psi = \psi(x, y, z, t, u). \tag{172}$$

Ist die Variable u nur endlich vieler Werte fähig, so können die α_μ durch Matrizen mit einer ebenso großen Zahl von Reihen dargestellt werden. Die kleinstmögliche Zahl, für die die Beziehungen (171) erfüllt werden können, ist aber vier; folglich kann die Variable u nur vier verschiedene Werte annehmen, die mit den Nummern 1, 2, 3, 4 bezeichnet werden können, und die α_μ sind vierreihige Matrizen. Wir können nun die Abhängigkeit der ψ-Funktion von u dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir ψ mit dem Index u versehen:

$$\psi(x, y, z, t, u) \equiv \psi_u(x, y, z, t). \tag{173}$$

An Stelle von einer Funktion, die von fünf Veränderlichen abhängt, haben wir damit vier Funktionen, die lediglich von den vier Raum-Zeit-Koordinaten abhängen. Jede dieser vier Funktionen genügt offenbar zufolge der Gl. 169 für den betrachteten feldfreien Fall der relativistischen Wellengleichung (Gl. 159, bzw. 162).

In derselben Weise wie im vorhergehenden Kapitel gehen wir nunmehr von den vier Operatoren p zu den durch die Gleichungen (163) und (165) definierten Operatoren P über und vollziehen dadurch den Übergang von dem feldfreien Fall zu dem Fall des elektromagnetischen Feldes. Wir haben also die Gleichung:

$$F\psi \equiv [P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 mc]\psi = 0. \tag{174}$$

Mit den von DIRAC für die α_μ gewählten Matrizen ergibt sich (wie hier nur unter Verzicht auf die Ableitung mitgeteilt sei) das folgende System von vier gleichzeitig erfüllten Gleichungen[1]):

$$(175)\quad \begin{cases} (P_0+mc)\,\psi_1+(P_1-iP_2)\,\psi_4+P_3\psi_3=0 \\ (P_0+mc)\,\psi_2+(P_1+iP_2)\,\psi_3-P_3\psi_4=0 \\ (P_0-mc)\,\psi_3+(P_1-iP_2)\,\psi_2+P_3\psi_1=0 \\ (P_0-mc)\,\psi_4+(P_1+iP_2)\,\psi_1-P_3\psi_2=0\,. \end{cases}$$

Es läßt sich nun zunächst zeigen, daß dieses Gleichungsquadrupel in erster Näherung die SCHRÖDINGERsche Dispersions-Gleichung liefert, nämlich dann, wenn ψ_1 und ψ_2 neben ψ_3 und ψ_4 vernachlässigt werden und wenn sowohl der Einfluß des magnetischen Feldes als auch die relativistische Massenveränderlichkeit unberücksichtigt bleibt. Indem wir die Glieder mit ψ_1 und ψ_2 vernachlässigen, gibt die dritte Gleichung:

$$(176)\quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c}\frac{\partial\psi_3}{\partial t}+\left(\frac{e}{c}A_0-mc\right)\psi_3=0\,.$$

Die Gl. 176 gilt, wie die vierte Gleichung des Quadrupels erkennen läßt, natürlich näherungsweise auch für ψ_4, überdies aber, wie man aus dem Quadrupel ableiten kann, auch für ψ_1 und ψ_2. Wir finden somit unter Benutzung von Gl. 176

$$(177)\qquad P_0\psi_1=-\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{c}\frac{\partial\psi_1}{\partial t}+\frac{e}{c}A_0\psi_1=mc\psi_1\,.$$

Daher wird

$$(178)\qquad (P_0+mc)\,\psi_1=2mc\psi_1\,,$$

und das Analoge gilt für ψ_2.

---

[1]) Vgl. C. G. DARWIN, Proc. Roy. Soc. London (A), **118**, 1928, S. 654; dortige Gleichung (2.2).

Aus der ersten und zweiten Gleichung des Quadrupels finden wir so (bei Vernachlässigung des Vektorpotentials):

$$(179)\quad \begin{cases} \psi_1 = -\dfrac{h}{4\pi i m c}\left[\dfrac{\partial \psi_4}{\partial x} - i\dfrac{\partial \psi_4}{\partial y} + \dfrac{\partial \psi_3}{\partial z}\right] \\ \psi_2 = -\dfrac{h}{4\pi i m c}\left[\dfrac{\partial \psi_3}{\partial x} + i\dfrac{\partial \psi_3}{\partial y} - \dfrac{\partial \psi_4}{\partial z}\right]. \end{cases}$$

Setzen wir dies in die dritte Gleichung des Quadrupels ein, so finden wir nach einer leichten Zwischenrechnung:

$$(180)\quad \Delta \psi_3 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(-mc^2 + eA_0)\psi_3 - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \psi_3}{\partial t} = 0.$$

Diese Gleichung stimmt aber in der Tat mit der erweiterten Schrödingerschen Gleichung (Gl. 152) überein, nur daß infolge der Benutzung der Relativitätstheorie die potentielle Energie noch um die Eigenenergie ($m c^2$) vermehrt erscheint. Die Schrödingersche Grundgleichung ergibt sich also in der Tat als erste Näherung der Diracschen Gleichungen. Sie ist sowohl für ψ_3 als auch unabhängig davon für ψ_4 erfüllt.

Für eine zweite Näherung muß auch der Einfluß des magnetischen Feldes berücksichtigt werden. Hierzu verfährt man nach Darwin[1]), an den sich auch die vorhergehende Ableitung anschloß, folgendermaßen[2]): Wir

[1]) Siehe die vorhin zitierte Arbeit.

[2]) Natürlich darf man nicht den Fehler begehen, die Multiplikation der Operatoren als kommutativ anzusehen. Es ist z. B. keineswegs $P_0 P_1$ gleich $P_1 P_0$; vielmehr gilt

$$P_0 P_1 - P_1 P_0 = \frac{e}{c}\frac{h}{2\pi i} E_1$$

und in ähnlicher Weise

$$P_1 P_2 - P_2 P_1 = \frac{e}{c}\frac{h}{2\pi i} H_3$$

und so fort.

multiplizieren die erste Gleichung des Quadrupels mit dem Operator $(-P_3)$, die zweite mit dem Operator $(-P_1+iP_2)$, die dritte endlich mit dem Operator $(mc+P_0)$ und addieren. Wir erhalten dann die folgende Gleichung:

$$(181)\quad \begin{cases} [-P_0^2+P_1^2+P_2^2+P_3^2+m^2c^2]\,\psi_3 \\ \qquad +\dfrac{e}{c}\dfrac{h}{2\pi}(H_1\psi_4-iH_2\psi_4+H_3\psi_3) \\ \qquad +\dfrac{e}{c}\dfrac{h}{2\pi}i(E_1\psi_2-iE_2\psi_2+E_3\psi_1)=0\,. \end{cases}$$

Ähnliche Gleichungen gelten auch für die anderen ψ-Funktionen.

Schon die flüchtige Betrachtung dieser Gleichung läßt uns aber erkennen, daß die Diracsche Theorie des Elektrons im elektromagnetischen Feld die frühere Schrödinger-Gordonsche Gleichung (167), jedoch mit Zusatzgliedern liefert; und aus diesen vermögen wir auch ohne genauere Berechnungen bereits zu ersehen, daß sich das Elektron im magnetischen Felde wie ein kleiner Magnet verhält, entsprechend der schon früher besprochenen Hypothese von Uhlenbeck und Goudsmit, so daß der Elektronen-Spin als notwendige Folge der Diracschen Gleichungen erscheint. Es sei im übrigen bemerkt, daß die Diracsche Theorie (vgl. Gl. 181) auch ein imaginäres elektrisches Moment ergibt[1]). Ob diesem nicht reellen Moment eine physikalische Bedeutung zukommt, muß noch dahingestellt bleiben.

Einen großen Erfolg bedeutete es endlich für die Diracsche Theorie, daß aus ihr Darwin[2]) und Gordon[3])

[1]) Dieses Moment ergibt sich in demselben Betrage wie das magnetische; beide sind gleich $eh/(4\pi mc)$.

[2]) Siehe die vorhin zitierte Abhandlung.

[3]) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. 48, 1928, S. 11.

streng Formeln zu deduzieren vermochten, die schon im Jahre 1916 auf ganz anderem Wege durch SOMMERFELD zur Erklärung der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums gewonnen worden waren, während die früheren Ansätze auf Grund der UHLENBECK-GOUDSMITschen Hypothese[1]) die SOMMERFELDsche Feinstrukturformel nur in erster Näherung ergaben.

Ausdrücklich sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, daß die DIRACschen Gleichungen (im Gegensatze zu der skalaren SCHRÖDINGERschen Gleichung) nur auf materielle Urteilchen, also auf Elektronen und Protonen, anwendbar sind, nicht aber auf zusammengesetzte Materieteilchen, wie es beispielsweise das Alpha-Teilchen ist, das (vgl. Kap. XVI) keinen resultierenden Spin aufweist.

Neunzehntes Kapitel.

Quantenmechanik und Naturphilosophie.

Die Umwälzung, die in der Physik durch die Wellenmechanik und die Quantenmechanik hervorgerufen wurde, ist eine viel zu tief greifende, als daß sie nicht früher oder später von weitgehendem Einfluß auf die gesamte Naturphilosophie werden müßte. Für mehrere fundamentale Begriffe der Naturphilosophie eröffnen die neuen physikalischen Theorien die Möglichkeit einer wesentlichen Wandlung, und vor allem gehören hierzu die Begriffe der Materie, der Kausalität und des Naturgesetzes.

Durch die moderne Experimentalphysik ist am Ende des 19. Jahrhunderts die schon von der naturphilosophi-

[1]) Vgl. Kap. XII.

schen Spekulation des Altertums postulierte Auflösung der Materie in diskrete Urteilchen zur exakten Gewißheit geworden. Die allerneueste Entwicklung der Physik hat indessen der Selbstständigkeit dieser Urteilchen wesentliche Beschränkungen auferlegt. Weder erscheint heute eine scharfe Lokalisierung der Urteilchen möglich, noch eine deutliche Umgrenzung. Ein jedes Teilchen beeinflußt die anderen und wird umgekehrt (wie die Fermische Statistik erkennen läßt) durch die anderen in seiner Freiheit beeinträchtigt.

Der Gegensatz zwischen der Materie und dem (im weitesten Sinne aufgefaßten) Lichte ist durch die jüngste Entwicklung der Atomtheorie sehr gemildert worden. Die wesentlichen Eigentümlichkeiten der Materie, wie vor allem ihre Diskontinuität und ihr Impuls, sind bei dem Lichte und umgekehrt der undulatorische Charakter des Lichtes bei der Materie wiedergefunden worden. Korpuskulare und undulatorische Auffassung erscheinen in der heutigen Physik nicht mehr als Grundlagen verschiedener physikalischer Wissenszweige, sondern als komplementäre Züge einer allgemeinen und einheitlichen Naturbetrachtung[1]).

Der scharf ausgeprägten Kausalität, die sich in dem makroskopisch-physikalischen Geschehen offenbart, hat die neueste Physik die Unbestimmtheit der atomaren Vorgänge gegenübergestellt; sie nimmt eine Determiniertheit nur mehr für statistische Größen an, die sie den individuellen, elementaren Prozessen der Physik zuordnet. Eine solche Auffassung eröffnet

[1]) Vgl. N. Bohr, Naturwiss. **16**, 1928, S. 245; bzw. Nature **121**, 1928, S. 580.

natürlich auch neue Perspektiven für die Beurteilung der physikalischen Gesetzlichkeit als solcher[1]). In den Mittelpunkt des naturphilosophischen Interesses rückt immer mehr die Frage, ob es in der Natur überhaupt eine andere Gesetzlichkeit als eine rein statistische gibt, die wegen ihrer Allgemeinheit von der Physik mit anderen Wissenschaften, wie etwa der Nationalökonomie, zu teilen wäre[2]).

Als das Wesen des physikalischen Fortschrittes ergibt ein Rückblick auf die Geschichte der theoretischen Physik die fortschreitende Emanzipation der Physik von rein menschlichen Gesichtspunkten. In einem solchen Sinne werden die Jahre, die das Werk DE BROGLIES, SCHRÖDINGERS, HEISENBERGS und DIRACS hervorgebracht haben, wohl stets als eine Periode der Aufklärung gelten, die in der Physik viel zu der Überwindung hergebrachter Vorurteile beigetragen hat.

---

[1]) Vgl. einerseits P. JORDAN, Kausalität und Statistik in der modernen Physik, Naturwiss. **15**, 1927, S. 205 (auch Nature **119**, 1927, S. 566) und andererseits M. PLANCK, Physikalische Gesetzlichkeit im Lichte neuerer Forschung, Naturwiss. **14**, 1926, S. 249.

[2]) Gegen die völlige Ausschließung nicht-statistischer Gesetzmäßigkeiten scheinen den COMPTON-Effekt betreffende Versuchsergebnisse zu sprechen, aus denen man schließen kann, daß die Sätze von der Erhaltung der Energie und des Impulses auch für den Zusammenstoß eines einzelnen Lichtquants mit einem einzelnen Elektron erfüllt sind.

Zusammenfassung des Inhalts.

I. Kapitel. Einleitend werden der Unterschied zwischen mechanischer und physikalischer Denkweise, die Ideen der relativitätstheoretischen Mechanik, die Vorstellung der Lichtquanten, die Energiestufung der Atome und das Bohrsche Quantisierungsprinzip besprochen. Als grundsätzliche, eine Lösung erheischende Schwierigkeiten der Bohrschen Theorie erscheinen der Widerspruch zwischen den auf das atomare Geschehen angewandten Prinzipen der klassischen Mechanik und der Aussonderung ausgezeichneter Bahnen, sowie die Bestimmung mechanischer Vorgänge durch die in ihrem Wesen optische Fundamentalkonstante h.

II. Kapitel. Das Fermatsche Prinzip, das als oberstes geometrisch-optisches Theorem das Wegintegral der reziproken Wellengeschwindigkeit als Minimum hinstellt, weist eine Verwandtschaft mit dem Prinzip von Maupertuis auf, das als oberstes mechanisches Gesetz das Wegintegral der mechanischen Geschwindigkeit als Minimum erklärt. Diese Analogie berechtigt zu der Vermutung, daß die Bewegungserscheinungen auf irgendwelchen Wellenvorgängen beruhen, bei denen eine universelle Proportionalität zwischen der mechanischen Geschwindigkeit und der reziproken Wellengeschwindigkeit besteht. Eine solche Vermutung wird auch durch den Zusammenhang gestützt, der zwischen der allgemeinen Wellenformel und der relativitätstheoretischen Lorentz-Transformation er-

kennbar ist. Denken wir uns mit einem bewegten Materieteilchen einen Schwingungsvorgang verknüpft, so läßt sich auf Grund der LORENTZ-Transformation dieser Schwingungsvorgang als eine Überlichtwelle deuten, deren Gruppengeschwindigkeit mit der mechanischen Geschwindigkeit des Materieteilchens übereinstimmt.

III. Kapitel. DE BROGLIE ordnet jedem Materieteilchen durch die Beziehung

$$m c^2 = h \nu$$

einen Schwingungsvorgang zu und erhält damit die mechanischen Gesetzmäßigkeiten als notwendige Konsequenz eines generellen Wellenprinzips. Die Elektronen und Protonen erscheinen derart als Energiezentren sogenannter Materiewellen, deren Wellenlänge durch den Quotienten aus elementarem Wirkungsquantum und Impuls bestimmt ist. In der Anwendung auf gleichförmige Bewegungen in geschlossenen Bahnen führt diese Vorstellung zu der Folgerung, daß nur solche Bahnen möglich seien, für die die Bahnlänge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, und somit der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von $h/2\pi$ ist. Die Übertragung der BROGLIEschen Vorstellungen auf ein in einem Behälter eingeschlossenes Gas führt auf Grund der Eigenschwingungen zu der Erkenntnis einer Quantelung der molekularen Translationsenergie und einer Zusammensetzung des Impulsraumes aus Zellen, die dem Quotienten aus h^3 und dem Gasvolumen gleich sind.

IV. Kapitel. Aus der Vorstellung, daß die Materieteilchen die Energiezentren von Wellen bilden, die aus Energieelementen $h\nu$ zusammengesetzt sind und deren Gruppengeschwindigkeiten sich als mechanische Ge-

schwindigkeiten manifestieren, werden die relativistische Formel für die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit, die Formeln für die longitudinale und die transversale Masse und der Satz von der trägen Masse der Energie abgeleitet.

V. Kapitel. Die aus der Broglieschen Theorie sich ergebende Folgerung einer Beugung der Materiewellen erscheint durch Beobachtungen über die Streuung von Elektronen bei dem Durchgang durch Gase, vor allem aber durch die Versuche von Davisson und Germer über die selektive Reflexion von Elektronen an Kristallen sowie durch jene von G. P. Thomson und Rupp über die Beugung von Kathodenstrahlen durch Metallfolien experimentell bestätigt.

VI. Kapitel. In Anknüpfung an die Ideen de Broglies schuf Schrödinger eine Verallgemeinerung der Mechanik, die dem Übergang von dem Fermatschen zum Huygensschen Prinzip, also von der geometrischen Strahlenoptik zu der physikalischen Wellenoptik analog sein soll. Die Anwendung auf ein einzelnes Teilchen führt zu der fundamentalen Differentialgleichung

$$\Delta S + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)S = 0,$$

wobei S den sogenannten Feldskalar, E die totale und V die potentielle Energie bedeuten. Durch diese Beziehung erscheint das physikalische Problem der Quantisierung der Energie auf das rein mathematische Problem der Bestimmung von Eigenwerten von Differentialgleichungen zurückgeführt. Dieses mathematische Problem wird an den Beispielen der Hermiteschen Polynome und der Kugelfunktionen erläutert.

VII. Kapitel. Als Beispiele zur SCHRÖDINGERschen Eigenwertmechanik werden der lineare, harmonische Oszillator und der Rotator mit freier Achse behandelt. Im Gegensatze zu der früheren Theorie ergibt sich die Energie des Oszillators gleich einem ungeraden Vielfachen eines halben Energieelementes, wodurch auch die Hypothese einer Nullpunktsenergie verständlich wird. Für den Drehimpuls des Rotators findet man $\frac{h}{2\pi}\sqrt{n(n+1)}$. Auch die Energiestufung des Wasserstoffatoms kann aus der SCHRÖDINGERschen Gleichung abgeleitet werden. Der STARK-Effekt erklärt sich gemäß der mathematischen Theorie aus der Aufspaltung von mehrfachen Eigenwerten bei dem Hinzutreten eines Störungsgliedes in einer Differentialgleichung. Für ein System von mehreren Teilchen stellt die SCHRÖDINGERsche Gleichung eine Welle in einem Konfigurationsraum dar, dessen Dimensionszahl dreimal so groß wie die Teilchenzahl ist.

VIII. Kapitel. Die von HEISENBERG begründete Quantenmechanik beruht im Gegensatz zu der älteren Quantentheorie nur auf Relationen zwischen direkt beobachtbaren atomphysikalischen Größen; solche sind die Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien sowie die durch Versuche über Elektronenstöße feststellbaren Energiestufen der Atome. HEISENBERG ersetzte jede periodisch veränderliche Elektronenkoordinate der früheren Theorie durch ein quadratisches Schema von Partialschwingungen, deren Frequenzen mit den Schwingungszahlen der Spektrallinien übereinstimmen und deren Amplituden für die Linienintensitäten maßgebend sind. Für ein solches Schwingungsschema gab HEISENBERG eine Definition der Multiplikation, wodurch diese Rechenopera-

tion nicht-kommutativ wird. Die Differenz, die sich in dem Produkte aus einer Koordinate und dem zugehörigen Impuls bei einer Vertauschung der Faktoren ergibt, setzt die Heisenbergsche Vertauschungsrelation gleich $h/(2\pi i)$. Die Anwendung dieser Beziehung auf den harmonischen, linearen Oszillator führt zu dem Ergebnis, daß dessen Energie ein ungerades Vielfaches eines halben Energieelementes darstellt und daß bei allen Quantensprüngen die Bohrsche Frequenzbedingung erfüllt ist.

IX. Kapitel. Born und Jordan haben die exakte Durchführung des Heisenbergschen Programms durch die Schaffung der Matrizenmechanik ermöglicht. Mittels dieser wird gezeigt, daß aus der Heisenbergschen Vertauschungsrelation der Satz von der Erhaltung der Energie und die Bohrsche Frequenzbedingung als notwendige Folgen resultieren.

X. Kapitel. Unter Verwendung des Begriffes des mathematischen Operators läßt sich die Äquivalenz der Schrödingerschen Eigenwertmechanik mit der Matrizenmechanik nachweisen. Wird die Heisenbergsche Vertauschungsrelation sinngemäß auf Operatoren übertragen, so ergibt sich als Erweiterung der klassischen Mechanik die fundamentale Schrödingersche Differentialgleichung.

XI. Kapitel. Während Schrödinger die Materieteilchen als Energiepakete deutete, hat umgekehrt vom quantenmechanischen Standpunkte aus Born den sich wellenförmig ausbreitenden Schrödingerschen Feldskalar als die Wahrscheinlichkeit interpretiert, die für das Eintreffen eines Teilchens an einem gegebenen Orte besteht. Nur für derartige statistische Wahrscheinlichkeiten ist nach der Quantenmechanik die Kausalität zu bejahen, während sie für die elementaren Prozesse der

Physik verneint wird. Diese Auffassung findet eine Stütze auch in der Heisenbergschen Erkenntnis, daß jede Messung atomarer Größen notwendigerweise mit einer Unschärfe verbunden sein muß.

XII. Kapitel. Die Atommechanik führt in Verbindung mit der Vorstellung des Kreisel-Elektrons zu der Unterscheidung von vier Quantenzahlen, die den Zustand eines Elektrons festlegen. Das Paulische Prinzip, nach dem in einem Atom niemals zwei Elektronen in sämtlichen vier Quantenzahlen übereinstimmen können, ergibt die maximalen Besetzungszahlen der ein-, zwei-, drei-, vierquantigen Elektronengruppen usw. zu 2, 8, 18, 32 und so fort. Damit ist im wesentlichen die quantentheoretische Erklärung des periodischen Systems der Elemente gegeben.

XIII. Kapitel. Aus der Vorstellung des Lichtquantengases läßt sich, wie Bose zeigte, das Plancksche Strahlungsgesetz ableiten, sofern man sich den einem Quantengas vom Volumen eins zuzuordnenden Impulsraum aus Zellen von der Größe h^3 zusammengesetzt denkt und die statistischen Größen, die in der klassischen Theorie auf ein Teilchen im n-ten Zustand bezogen werden, auf eine mit n Teilchen besetzte Zelle bezieht. Auf Grund der Boseschen Statistik hat Einstein eine von der klassischen abweichende Gastheorie zur Erklärung der Entartung bei tiefsten Temperaturen konstruiert.

XIV. Kapitel. Das Paulische Prinzip wurde von Fermi in die Statistik übertragen. Er gründete eine neue Gastheorie auf die Annahme, daß in einem Gase höchstens eine einzige Molekel mit vorgegebenen Quantenzahlen vorkommen könne. Aus der Fermischen Statistik folgen die Existenz einer Nullpunktsenergie und eines Nullpunktdruckes, sowie das Verschwinden der spezifischen Wärme

bei dem absoluten Nullpunkt. Wie SOMMERFELD gezeigt hat, erweist sich die FERMIsche Statistik als besonders fruchtbar in ihrer Anwendung auf die in den Metallen enthaltenen freien Elektronen, die nach der FERMIschen Theorie wegen ihrer geringfügigen Masse bei Zimmertemperatur ein vollkommen entartetes Gas darstellen. Dadurch erklärt sich auch die für die klassische Statistik unverständliche Tatsache, daß die freien Elektronen keinen merklichen Beitrag zu der spezifischen Wärme der Metalle liefern.

XV. Kapitel. In einer erweiterten Form erweist sich die SCHRÖDINGERsche Gleichung als geeignete Grundlage für die Behandlung solcher Probleme, die sich aus der Wechselwirkung zwischen Lichtwellen und Atomen ergeben. Hierher gehören das Phänomen der Dispersion, der RAMAN-Effekt, der photo-elektrische Effekt, der AUGER-Effekt und der COMPTON-Effekt. Ferner gestattet die SCHRÖDINGERsche Methode auch die Untersuchung der Einwirkung von Materiewellen auf Atome. Dadurch wird eine wellenmechanische Behandlung der Elektronenstöße sowie der Elektronenstreuung bei dem Durchgang durch Materie möglich.

XVI. Kapitel. Die HEISENBERGsche Theorie der quantenmechanischen Resonanz erklärt es, daß bei den Atomen mit mehreren Elektronen das Energiestufensystem in eine Zahl von Teilsystemen zerfällt, zwischen denen nur schwache, auf den Elektronenspin zurückführbare Interkombinationen auftreten. Bei einer aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzten Molekel erscheint die quantenmechanische Resonanz als Ursache des Intensitätswechsels im Bandenspektrum, wodurch Schlüsse auf die Struktur der Atomkerne möglich werden. Für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei neutralen, im Grundzustand

befindlichen Wasserstoffatomen erhielten HEITLER und LONDON auf wellenmechanischer Grundlage zwei verschiedene Lösungen, deren eine homöopolare Anziehung, deren andere beständige Abstoßung bedeutet. Die erste Lösung ergibt für den Kernabstand und die Dissoziationsenergie der Wasserstoffmolekel mit der Erfahrung übereinstimmende Werte. Bei zwei im Grundzustand befindlichen neutralen Heliumatomen erweist sich nur die Abstoßung bedeutende Lösung als möglich. Ganz allgemein erscheint nach LONDON die homöopolare Bindung auf Grund des PAULIschen Prinzips als Paarung zweier hinsichtlich der Umlaufsbewegungen übereinstimmender Elektronen, die als unpaarige Elektronen verschiedenen Atomen angehören. Die Zahl der unpaarigen Elektronen in einem Atom bestimmt dessen chemische Valenz. Hierdurch erklärt sich auch die Sonderstellung des Sauerstoffs und Fluors.

XVII. Kapitel. Unter Zugrundelegung der Relativitätstheorie haben SCHRÖDINGER und GORDON die wellenmechanische Gleichung sowohl für den feldfreien Fall als auch für den Fall eines elektromagnetischen Feldes erweitert.

XVIII. Kapitel. DIRAC ist es gelungen, Differentialgleichungen erster Ordnung aufzustellen, die das Verhalten eines Elektrons im elektromagnetischen Felde vom Standpunkte der Wellenmechanik beschreiben. Er konnte zeigen, daß diese Gleichungen dem Relativitätsprinzip genügen, daß sie in erster Näherung die SCHRÖDINGERsche Gleichung liefern und daß sie das Phänomen des Elektronenspin aus sich ergeben.

XIX. Kapitel. Die neueste Entwicklung der Atomphysik eröffnet für die Begriffe der Materie, der Kausalität und des Naturgesetzes die Möglichkeit einer wesentlichen Wandlung.

Übersicht
über die häufigsten Bezeichnungen.

A Amplitude
D Diagonalmatrix
E Energie (oder elektrische Feldstärke)
F Feldstärke
G Impuls
H HAMILTONsche Funktion (oder HERMITEsches Polynom oder magnetische Feldstärke)
L Kinetische Energie
N Teilchenzahl
P Kraft (in Kap. XVIII Operator)
R Gaskonstante
S SCHRÖDINGERscher Feldskalar (oder Entropie)
T Absolute Temperatur (oder Spektralterm)
U Drehimpuls
V Potentielle Energie (oder Volumen)
W Wahrscheinlichkeit
a Komplexe Amplitude
b Beschleunigung
c Lichtgeschwindigkeit
e Elektrisches Elementarquantum (oder Basis der natürlichen Logarithmen)
g Gruppengeschwindigkeit
h Elementares Wirkungsquantum
i Index oder imaginäre Einheit
k BOLTZMANNsche Konstante
j, k, l, m, n Quantenzahlen
m Masse
p Impulskomponente
q Koordinate
t Zeit
u Wellengeschwindigkeit (oder spezifische Strahlungsdichte)
v Mechanische Geschwindigkeit
w In Kap. IV eine universelle Geschwindigkeit
Δ LAPLACEsche Ableitung
β Abkürzung, definiert durch Gl. 8
ε Phasenkonstante oder individuelle Energie
η Strahlungsdichte
λ Wellenlänge
μ Masse
ν Frequenz
φ Phase
ψ Feldskalar

Universelle Konstanten.

Element. Wirkungsquantum (h)	$6{,}545 \cdot 10^{-27}$ erg. sec
Elektrisches Elementarquantum (e)	$4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh.
Lichtgeschwindigkeit (c)	$2{,}9980 \cdot 10^{10}$ cm/sec
Protonen-Masse	$1{,}661 \cdot 10^{-24}$ g
Elektronen-Masse	$9{,}00 \cdot 10^{-28}$ g
Boltzmannsche Konstante (k)	$1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad.

Literatur.

Eine vollständige Literaturübersicht dürfte hier überflüssig erscheinen, da die wichtigeren Abhandlungen ohnedies in den Fußnoten dieses Buches zitiert sind und der Leser eine reichhaltige Zusammenstellung der wellen- und quantenmechanischen Literatur am Schlusse des Aufsatzes von P. Jordan über die Entwicklung der neuen Quantenmechanik (s. später), teilweise auch am Ende der Bücher von Hund und Landé findet (F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, Berlin, Springer, 1927; A. Landé, Die neuere Entwicklung der Quantentheorie, Zweite Auflage, Dresden-Leipzig, Steinkopff 1926).

Von selbständigen Werken sind zu nennen:

L. de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie (Annales de Physique 10, III), übersetzt von W. Becker, Leipzig (Akadem. Verlagsgesellschaft) 1927.

L. de Broglie, Ondes et Mouvements, Paris (Gauthier-Villars) 1926.

E. Schrödinger, Abhandlungen zur Wellenmechanik (Neudruck aus den Annalen der Physik), Leipzig (Barth) 1927.

M. Born, Probleme der Atomdynamik, Berlin (Springer) 1926; bzw. Problems of Atomic Dynamics, Cambridge (Massachusetts Institute of Technology) 1926.

H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig (Hirzel) 1928.

H. F. Biggs, Wave Mechanics, an Introductory Sketch, London (Humphrey Milford) 1927.

G. Birtwistle, The New Quantum Mechanics, Cambridge (University Press) 1928.

Von zusammenfassenden Darstellungen in Zeitschriften seien erwähnt:

L. de Broglie, Les principes de la nouvelle mecanique ondulatoire, Journal de Physique (6) **7**, 1926, p. 321—337.

L. Flamm, Die Grundlagen der Wellenmechanik, Physikal. Zeitschr. **27**, 1926, S. 600—617.

L. Flamm, Die neue Mechanik (gemeinverständlich), Naturwiss. **15**, 1927, S. 569—578.

K. K. Darrow, Introduction to Wave-Mechanics, The Bell System Technical Journal **6**, 1927, S. 653—701 (gelangt vermutlich auch in die in Vorbereitung befindliche zweite Auflage von K. K. Darrow, Introduction to Contemporary Physics, New York, Van Nostrand Co.).

W. Heisenberg, Quantenmechanik, Naturwissenschaften **14**, 1926, S. 989—994.

A. Landé, Neue Wege der Quantentheorie, Naturwissensch. **14**, 1926, S. 453—458.

P. Jordan, Die Entwicklung der neuen Quantenmechanik, Naturwissensch. **15**, 1927, S. 614—623; 636—649.

L. Brillouin, La nouvelle mecanique atomique, Journ. de Physique (6) **7**, 1926, p. 135—160.

Namenverzeichnis.

Aston 151
Auger 134

Beck 99, 132, 133, 151
Becker 46
Berzelius 146
Bohr 8, 9, 60, 104, 108, 162
Born 80, 92, 98—100, 133, 135, 139
Bose 113ff.
Broglie, L. de 24ff.

Cole 46
Compton, A. H. 6, 136, 137

Darwin 158—160
Davisson 44
De Broglie s. Broglie
Debye 45, 137
Dirac 95, 96, 137, 156ff.
Dymond 43

Eckart 95
Ehrenfest 98
Einstein 5, 17, 28, 41, 119, 133
Elsasser 41—44
Epstein 62
Euler 13

Fermat 12
Fermi 120ff.
Fourier 66

Franck 9, 138
Franz 126
Fues 135

Galilei 2
Germer 44
Gordon 137, 140, 155, 160
Goudsmit 105
Günther 42
Guth 156

Haas 7, 35
Hamilton 86
Harkins 151
Heisenberg 64ff., 100, 131, 142, 143, 151
Heitler 144—147
Hermite 52
Heron 12
Hertz, P. 9, 138
Huygens 1, 47

Jeans 28, 32
Jordan 80

Kossel 146
Kramers 131
Krishnan 131
Kunsman 44

Ladenburg 130
Landé 105

London 144—151
Lorentz 17
Lyman 141

Maupertuis 13
Maxwell 1
Mendelejeff 103
Meyer, L. 103
Moivre 67
Moseley 103

Nernst 42, 57
Newton 2

Pauli 103, 104, 124
Peltier 127
Planck 5, 33, 54, 110

Raman 131
Ramsauer 42
Rayleigh 22, 28, 32, 112
Ritz 87
Rupp 45, 46
Rutherford 7, 140
Rydberg 87

Scherrer 45
Schrödinger 49ff., 90, 95, 97, 128, 146, 155
Smekal 131
Sommerfeld 10, 104, 125, 161
Stark 63
Stern 125
Stoner 108
Sugiura 147

Tetrode 125
Thomson, G. P. 45
Thomson, W. 127

Uhlenbeck 105

Wang 147
Wentzel 132—140
Wiedemann 126
Wien, W. 112
Wiener, N. 92
Wilson, W. 104

Sachverzeichnis.

Absorption 132, 133
Äquivalente Elektronen 106
Aperiodische Bewegungen 132ff.
Atomkerne 143
Aufspaltung 62
Auger-Effekt 135

Bandenspektren 142, 143
Benzolmolekel 131
Besetzungszahlen 107
Beugung v. Materiewellen 41ff.

Chemische Bindungen 144ff.
Compton-Effekt 136

Determiniertheit 163
Diagonalmatrix 81
Differentialgleichungen 50
Diracsche Gleichungen 158
Dispersion 128ff.
Dispersionsformel 130
Dissoziationsenergie 147
Dissoziationsspannung 147
Drehimpuls 27, 28
Dreiatomeproblem 151

Edelgase 108
Eigenfunktionen 50
Eigenschwingungen 28
Eigenwerte 50
Elektron 4
Elektronen, freie 125ff.
Elektronengas 126
Elektronenspin 105, 142, 152
Elektronenstöße 9, 139
Elektronenstrahlen 45
Elektronenstreuung 43
Elementarladung 4
Elementarwellen 47
Ellipsenbahnen 61, 133
Energie 3
Energiematrix 88
Energiepaket 97
Entropie, absolute 125

Feinstruktur 161
Feldskalar 64, 129
Fermatsches Prinzip 12, 13
Ferromagnetismus 151
Fluor 150
Fluoreszenzausbeute 136
Frequenzbedingung 79, 89

Gasentartung 41, 120ff.
Gastheorie 119
Gesetzlichkeit, physikal. 163
Gewicht, statistisches 114
Grundstoffreihe 103
Gruppengeschwindigkeit 20—22

Halbe Quantenzahlen 59
Hamiltonsche Funktion 86
Hauptquantenzahl 104
Heliumatom 10, 141, 148

Heliumkern 143
Hermitesche Polynome 52
Heteropolare Bindung 146
Homöopolare Bindung 145ff.
Huygenssches Prinzip 47
Hyperbelbahnen 61, 133

Impulsraum 33
Intensitätswechsel 143
Interkombinationen 141—143
Isotope 151

Kanonische Bewegungsgleichungen 86
Kathodenstrahlen, Beugung 45
Kausalität 102, 163
Kernabstand 147
Kernatom 7
Kernstruktur 143, 151
Knotenebene 29
Kombinationsfrequenzen 131
Komplexionen 112, 113
Konfigurationsraum 64
Kontaktpotentiale 127
Kontinuierlicher Eigenwertbereich 133, 137, 140
Kugelfunktionen 52

Ladungsdichte 64, 129
Ladungswolke 146
Laplacesche Ableitung 47
Lichtelektrischer Effekt 5, 132ff.
Lichtquanten 5
Lichtquantengas 110
Lichtzeit, kürzeste 12
Linienspektrum 8
Longitudinale Masse 40
Lorentz-Transformation 17

Massenformel 39, 40
Materie 162
Materiewellen 24ff.
Matrizenrechnung 80
Maupertuissches Prinzip 13, 14
Mehrelektronenproblem 63
Metalle 125ff.
Moivresche Formel 67
Multiplikationsdifferenz 72
Multiplizität 149

Nebenquantenzahl 104
Nullpunktsdruck 125
Nullpunktsenergie 57, 122

Operatoren 90—93, 153ff.
Ordnungszahl 103
Orthohelium 141
Oszillator 54ff., 75ff.

Paarung von Elektronen 48, 149
Parhelium 141
Partialschwingungen 66
Paulisches Prinzip 120, 148, 152
Peltier-Effekt 127
Periodizität, chem. 103
Phase 15
Photoeffekt 132ff.
Photonen 5
Protonen 4, 143

q-Zahlen 95, 96

Radikal 151
Ramsauer-Effekt 42
Relativistische Wellengleichung 154ff.
Rotator 57

Rückstoßelektron 136, 138
Ruhemasse 39

Sauerstoff 143, 150
Schwebungen 141
Schwingung 15
Sekundärstrahlung 129
Spektralterme 87
Spin s. Elektronenspin
STARK-Effekt 63
Störungsproblem 62
Strahlungsdichte 110
Strahlungsgesetz 110ff.
Strahlungslose Quantensprünge 136
Streustrahlung 131

THOMSON-Effekt 127
Transversale Masse 40

Übergangswahrscheinlichkeit 95
Überlichtwellen 19—22
Unbestimmtheit 102
Unpaarige Elektronen 148, 149ff.

Valenz 144, 149ff.
Vektorpotential 154, 155
Vertauschungsrelation 73, 92
Viskosität 42

Wärmeleitvermögen 126
Wärme, spezifische 125
Wahrscheinlichkeit, statistische 111
Wasserstoffatom 8, 60
Wasserstoffmolekel 147
Wellengruppe 20
Wellenmechanik 24
Wirkungsquantum 5

Zellen 34
Zustandsgleichung 123, 124

Berichtigung.

Auf Seite 148, Zeile 18 von oben muß es statt „Planetensystem eines Elektrons“ richtig „Planetensystem eines Atoms“ heißen.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Handbuch der Experimentalphysik

Herausgegeben von W. WIEN, München u. F. HARMS, Würzburg

Bisher erschienen folgende Bände:

Band I: **Meßmethoden und Meßtechnik.** Von Prof. Dr. Ludwig Holborn. **Technik des Experiments.** Von Prof. Dr. E. v. Angerer. 1926. X und 484 Seiten mit 246 Abb. Preis geh. M. 40.—, geb. M. 42.—.

Band II: **Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper.** Von Prof. Dr. Arthur Haas, Wien. 1926. XIV und 355 Seiten mit 236 Abb. Preis geh. M. 28.—, geb. M. 30.—.

Band VI: **Kapillarität und Oberflächenspannung.** Von Prof. Dr. G. Bakker. 1928. XVI und 458 Seiten mit 114 Abb. Preis geh. M. 42.—, geb. M. 44.—.

Band VII, 1. Teil: **Krystallographische und Strukturtheoretische Grundbegriffe.** Von Prof. Dr. P. Niggli. XII und 317 Seiten mit 131 Abb. Preis geh. M. 30.50, geb. M. 32.50.

2. Teil: **Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen.** Von Dr. H. Ott. **Gittertheorie der festen Körper.** Von Prof. Dr. K. F. Herzfeld. 1928. XII und 432 Seiten mit 196 Abb. und 7 Tafeln. Preis geh. M. 37.—, geb. M. 39.—.

Band XIII, 2. Teil: **Physik der Glühelektroden.** Von Prof. Dr. W. Schottky und Dr. H. Rothe. **Herstellung der Glühelektroden.** Von Dr. H. Simon. **Technische Elektronenröhren und ihre Verwendung.** Von Dr. H. Rothe. X und 492 Seiten mit 179 Abb. Preis geh. M. 44.—, geb. M. 46.—.

Band XIV: **Kathodenstrahlen.** Von Prof. Dr. P. Lenard und Prof. Dr. A. Becker. **Kanalstrahlen.** Von Prof. Dr. Wilhelm Wien. 1927. XVI und 788 Seiten mit 482 Abb. Preis geh. M. 70.—, geb. M. 72.—.

Band XV: **Radioaktivität.** Von Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch. 1928. X und 885 Seiten mit 285 Abb. Preis geh. etwa M. 77.—, geb. etwa M. 79.—.

Band XVIII: **Wellenoptik und Polarisation.** Von Dr. Bottlinger, Prof. Dr. Ladenburg, Prof. Dr. von Laue und Priv.-Doz. Dr. Schulz. **Photochemie.** Von Geh.-Rat Prof. Dr. Warburg. XIV und 674 Seiten mit 271 Abb. Preis geh. M. 61.80, geb. M. 63.50.

Band XIX: **Dispersion und Absorption.** Von Prof. Dr. G. Jaffé. **Medien mit veränderlichem Brechungsindex und Lichtzerstreuung.** Von Prof. Dr. R. Gans. VIII und 430 Seiten mit 78 Abb. Preis geh. M. 39.—, geb. M. 41.—.

Band XXI: **Anregung der Spektren.** Von Prof. Dr. Georg Joos. S. 1—204. **Apparate und Methoden der Spektroskopie.** Von Prof. Dr. E. von Angerer. Seite 205—396.

Starkeffekt. Von Prof. Dr. J. Stark. Seite 399—458. (XVI und 562 Seiten mit 164 Abb.) Preis geh. M. 47.—, geb. M. 49.—.

Band XXIII, 1. Teil: **Phosphoreszenz und Fluoreszenz.** Von Prof. Dr. P. Lenard, Prof. Dr. F. Schmidt und Prof. Dr. R. Tomascheck. XXIII und 741 Seiten mit 162 Abb. Preis geh. M. 69.—, geb. M. 71.—.

2. Teil: **Phosphoreszenz und Fluoreszenz.** Von Prof. Dr. P. Lenard, Prof. Dr. F. Schmidt und Prof. Dr. R. Tomascheck. **Lichtelektrische Wirkung.** Von Prof. Dr. P. Lenard und Prof. Dr. Becker. XI und 800 Seiten mit 252 Abb. Preis geh. M. 70.—, geb. M. 72.—.

Band XXV, 1. Teil: **Geophysik.** Von Prof. Dr. Angenheister, Dr. J. Bartels, Prof. Dr. H. Benndorf, Prof. Dr. K. Büttner, Prof. Dr. A. Defant, Dr. W. Milch, Prof. Dr. L. Vegard. 1928. XIV und 699 Seiten mit 185 Abb. Preis geh. M. 63.—, geb. M. 65.—.

Zahlreiche weitere Bände in Vorbereitung.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

H. A. LORENTZ

Vorlesungen über theoretische Physik I

Theorie der Strahlung

Nach der 2. holländischen Auflage ins Deutsche übersetzt von Dr. G. L. de Haas-Lorentz

X und 81 Seiten mit 17 Abbildungen. Preis geb. M. 7.80

„Daß die Lektüre der Vorlesungen des genialen Leidener theoretischen Physikers **ein ganz besonderer Genuß** ist, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. *Z. f. technische Physik.*

H. A. LORENTZ

Vorlesungen über theoretische Physik Band II/III

Kinetische Probleme

Bearbeitet von Dr. E. D. Bruins und Dr. J. Rendler

Übesetzt von Dr. G. L. de Haas-Lorentz

VI und 136 Seiten mit 23 Abbildungen

Äthertheorien und Äthermodelle

Bearbeitet von Prof. Dr. H. Bremekamp

Übersetzt von Dr. G. L. de Haas-Lorentz

IV und 78 Seiten mit 19 Abbildungen. Preis geheftet M. 17.—, geb. M. 18.—

Untersuchungen zur Quantentheorie

Von Louis de Broglie

Übersetzt von Dr. Walter Becker

IV und 88 Seiten mit 6 Abbildungen. Preis kart. M. 5.80

Die de Broglie'sche Arbeit hat sich als grundlegend für die Atommechanik erwiesen, da bekanntlich die undulatorische Mechanik Schrödingers auf den de Broglieschen Ideen aufbaut. In dieser Arbeit wurde zum ersten Male ein erfolgreicher Versuch der Vereinigung der Emissions- und Undulationstheorie des Lichtes gemacht, wobei man zu einer Art undulatorischer Auffassung der Materie geführt wird.

Heinrich Hertz

Erinnerungen / Briefe / Tagebücher

Dargestellt von Dr. Johanna Hertz

IV und 263 Seiten mit 10 Tafeln und 2 Faksimiles. br. M. 10.—, geb. M. 12.—

Der Band auf einem schönen auftragenden Papier gedruckt und in Ganzleinen gebunden, eignet sich besonders als Geschenkbuch.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Handbuch der Radiologie

Herausgegeben von **Erich Marx**, Leipzig

Band I: **Die Ionisation der Gase.** Von I. S. Townsend. **Die Radioaktivität der Erde und der Atmosphäre.** Von H. Geitel. Mit 66 Figuren und Abbildungen im Text. XVII und 473 Seiten. 1920. Brosch. M. 18.—, geb. M. 22.—

Band II: **Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen.** Von E. Rutherford. Mit 121 Abbildungen und 5 Tafeln. IX und 642 Seiten. 1914. Brosch. M. 25.—, geb. M. 30.—

Band III: **Glimmentladung.** Von E. Gehrke. **Die positive Säule.** Von R. Seeliger. **Die Lichtelektrizität.** Von W. Hallwachs. Mit einem Anhang: **Die Entwicklung der Lichtelektrizität von Januar 1914 bis Oktober 1915.** Mit 140 Figuren und Abbildungen im Text. XXII und 618 Seiten. 1916. Brosch. M. 25.—, geb. M. 30.—

Band VI: Erster Teil: **Kanalstrahlen.** Von W. Wien. 2. Auflage. XXII und 362 Seiten und 333 Figuren. 1923. Brosch. M. 11.—, geb. M. 14.—

.... Die Darstellung ist klar, kurz und bündig, ohne mit den Worten zu kargen, der sprachliche Ausdruck angenehm und fließend. So ist diese Schilderung des gegenwärtigen Standes der Kanalstrahlenforschung hinsichtlich des Inhalts, des Umfangs und der Form ein Muster wissenschaftlicher Berichterstattung, das von andern auf dem Gebiete der Atomphysik zum Druck gelangten Büchern sich aufs vorteilhafteste abhebt und als Vorbild hingestellt zu werden verdient.

E. Gehrke, Deutsche Literaturzeitung 1924, Heft 16.

Zweiter Teil: **Lichtbogen.** Von A. Hagenbach. 2. Auflage. XII und 284 Seiten mit 130 Abbildungen im Text. 1924. Brosch. M. 9.—, geb. M. 12.—

.... Es ist ein Vorzug von Hagenbachs Werk, daß trotz der Vollständigkeit die klare und übersichtliche Darstellung zu zusammenhängender Lektüre auffordert.

Phys. Zeitschrift, Bd. XXV, Nr. 14.

Dritter Teil: **Glühelektroden.** Von Owen W. Richardson. Übersetzt und bearbeitet von Prof. Dr. A. Karolus. **Technische Anwendungen der Glühelektroden.** Von Dr. H. Rukop, Prof. an der Universität Köln. **Flammenleitung.** Von Dr. Erich Marx, Prof. an der Universität Leipzig. 1927. XVI und 716 Seiten mit 196 Abbildungen. Brosch. M. 48.—, geb. M. 50.—

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Band V: **Die spezifische Ladung.** Von A. Bestelmeyer. **Kathodenstrahlen.** Von H. Starke. **Röntgenstrahlung.** Von E. Marx. Mit 307 Figuren und Abbildungen im Text und auf Tafeln sowie zahlreichen Tabellen. XVII und 709 Seiten. 1919. Brosch. M. 30.—, geb. M. 35.—

Band VI:

Die Theorien der Radiologie

Bearbeitet von

M. v. Laue, P. Zeemann, H. A. Lorentz, A. Sommerfeld G. Wentzel, G. Joos, F. Riecke †, L. Vegard, P. Debye

XVI und 806 Seiten mit 141 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln. Brosch. M. 40.—, geb. M. 42.—

.... Man ist Seite für Seite in Kontakt gesetzt mit fesselnden Persönlichkeiten von überragendem Geist, deren Führung man sich gerne anvertraut. Wir glauben, daß das Werk auf den Gebieten, die es behandelt, als Spiegel des gegenwärtigen Wissensstandes eine dauernde klassische Geltung sich erwerben wird. *Naturwissenschaften.*

Höhere Mathematik- und doch verständlich

Eine leichtfaßliche Einführung in die Differential- und Integralrechnung von Prof. **S. P. Thompson**

Aus dem Englischen übertragen von Klaus Clusius

Mit einem Vorwort von Prof. Dr. A. Eucken

2. verbesserte Auflage. VIII und 242 Seiten mit 69 Figuren
Preis kart. M. 6.80

Aus den Besprechungen:

.... Der frische, lebendige Ton, in dem alles vorgetragen wird, führt bald zu einem guten Verständnis und macht das Studium zu einem wahren Vergnügen. Die Übersetzung liest sich gut und flüssig; die Ausstattung ist gut. *Zeitung d. Vereins Deutscher Eisenbahnverwalt. 1926.*

Alte Vorstellungen und neue Tatsachen der Physik

Von Leo Graetz, Professor an der Universität München

120 Seiten mit 11 Abbildungen. Preis kart. M. 3.50

Das Buch gibt einen sehr lesenswerten Überblick über die heutige Krise der physikalischen Theorien. *Deutsche med. Wochenschrift.*

Graetz, der wie immer in seinen Veröffentlichungen klar und verständlich das Wesentliche heraushebt, zeigt das Weltbild der Physik, so wie es jetzt ist. *V. D. I.-Nachrichten.*

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG